

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**"ESTUDO DE REAÇÕES DE $^{51}\text{Cr(VI)}$ COM
ÁCIDOS CONCENTRADOS ATRAVÉS DE
MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS"**

SÉRGIO HENRIQUE PEZZIN

TESE DE DOUTORADO

Orientador: PROF.DR. KENNETH ELMER COLLINS



ABRIL / 1998

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	I/UNICAMP
	P469e
V	Ex.
T. Nº BC/	35458
PROC.	395/98
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	09/10/98
N.º CPD	0110012444-2

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

P469e Pezzin, Sérgio Henrique
Estudo de reações de $^{51}\text{Cr(VI)}$ com ácidos concentrados
através de métodos cromatográficos / Sérgio Henrique
Pezzin. – Campinas, [SP : s.n.], 1998.

Orientador: Kenneth Elmer Collins.

Tese (doutorado) Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Cromo. 2. Troca iônica. 3. Redução ácida. I.
Collins, Kenneth Elmer. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

CURRICULUM VITAE

Sérgio Henrique Pezzin

Data e Local de Nascimento: 5 de novembro de 1967 - Campinas-SP

I - FORMAÇÃO ACADÊMICA:

1. Doutorado em Ciências (na área de Físico-Química)
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), de fevereiro de 1993 a abril de 1998
2. Mestrado em Físico-Química - UNICAMP, de fevereiro de 1991 a agosto de 1993
3. Bacharelado em Química - UNICAMP, de 1986 a 1992
4. Licenciatura em Química - UNICAMP, de 1986 a 1990
5. Curso de 2º Grau com Formação Plena em Técnico Químico - E.T.E. "Conselheiro Antônio Prado" - Campinas - SP, de 1983 a 1985

II - ATIVIDADE DOCENTE:

1. Professor Universitário Efetivo - Área de Química - Depto. de Ciências Básicas e Sociais - Faculdade de Eng. de Joinville - Universidade do Estado de Santa Catarina, desde 01/09/97
2. Estagiário de Capacitação Docente - Disciplina de Físico-Química Exp. II - IQ - UNICAMP, de 03 a 07/1996
3. Auxiliar Didático - Disciplinas de Química III (Eng. Química), de 03 a 07/1995, e Físico-Química Exp. II, de 03 a 07/1994, IQ - UNICAMP

III - PUBLICAÇÕES

III.1. Artigos publicados em revistas

1. "Product Speciation and Aquation after the Reaction of $^{51}\text{Cr(VI)}$ with Concentrated HCl and H_2SO_4 "
S. H. Pezzin, K. E. Collins, C. Archundia and C. H. Collins
Czechoslovak Journal of Physics, submetido em 04/98
2. "Speciation of the Products from the Reaction of $^{51}\text{Cr(VI)}$ with Concentrated Perchloric and Trifluoromethanesulfonic Acids"
S. H. Pezzin, C. H. Collins, C. Archundia and K. E. Collins
J.Radioanal.Nucl.Chem., Articles, submetido em 04/97, aceito para publicação
3. "Liquid Chromatographic Separation of Cr(VI) and Aqueous Species of Cr(III)"
C. H. Collins, S. H. Pezzin, J. F. Lugo Rivera, P. S. Bonato, C. C. Windmüller, C. Archundia and K. E. Collins
J.Chromatogr. A, **789** (1997) 469-478
4. "Radiometric and Spectrophotometric Studies of the Behavior of Chromium(VI) Oxide in Concentrated Perchloric Acid"
S. H. Pezzin, C. Archundia, C. H. Collins and K. E. Collins
Radiochim. Acta, **77** (1997) 91-97
5. "Oxidation of Cr(III) by Hot Concentrated HClO_4 "
S. H. Pezzin, K. E. Collins and C. Archundia
Radiat.Phys.Chem., **41** (1993) 867-8

III.2. Trabalhos completos publicados em Anais de Congressos

1. "Especiação dos Produtos da Reação entre $^{51}\text{Cr(VI)}$ e Ácidos Minerais por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência"
S. H. Pezzin, C. Archundia, C. H. Collins e K. E. Collins
Proceedings of the VI General Conference on Nuclear Energy, Artigo 28.01 (CD-ROM), 1996
2. "Behavior of Chromium(VI) Oxide in Concentrated Perchloric Acid"
S. H. Pezzin, C. H. Collins, K. E. Collins and C. Archundia
4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, Extended Abstracts, Vol. 1, B-P6, 1996
3. "Study of the Behaviour of Chromium(VI) Oxide in Perchloric Acid"
S. H. Pezzin, C. H. Collins, K. E. Collins and C. Archundia
Proceedings of the V General Conference on Nuclear Energy, vol.3 (1994) 753

III.3. Resumos publicados em Anais de Congressos

Internacionais:

1. "Product Speciation and Aquation after the Reaction of $^{51}\text{Cr(VI)}$ with Concentrated HCl and H_2SO_4 "
S. H. Pezzin, K. E. Collins, C. Archundia and C. H. Collins
13th Radiochemical Conference - Mariánské Lázně - República Tcheca, 19 a 24/04/98
2. "Speciation of the Products from the Reaction of $^{51}\text{Cr(VI)}$ with Concentrated Perchloric and Trifluoromethanesulfonic Acids"
S. H. Pezzin, C. H. Collins, C. Archundia and K. E. Collins
IV International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry - Kona - Havai - E.E.U.U., 07/04/97
3. "Comportamiento del Oxido de Cromo(VI) en Acido Perclorico Concentrado"
S. H. Pezzin, C. H. Collins, K. E. Collins y C. Archundia
11^o Minisimposio del Departamento de Quimica de Radiaciones y Radioquimica
Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 05/12/96
4. "Behavior of Chromium(VI) Oxide in Concentrated Perchloric Acid"
S. H. Pezzin, C. H. Collins, K. E. Collins and C. Archundia
4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry - St. Malo - França, 10/09/1996
5. "Los Productos de Reaccion entre el Cromo Radioactivo (Cr-51) "Sin Acarreador" y el HClO_4 Concentrado (70%)"
S. H. Pezzin, K. E. Collins, C. H. Collins e C. Archundia
X Congresso Nacional de Química Analítica - México - DF, 25/10/95
6. "Oxidation of Cr(III) by Hot Concentrated HClO_4 "
S. H. Pezzin, K. E. Collins and C. Archundia
IX International Symposium on Radiochemistry, Nuclear Chemistry and Radiation Chemistry - Cuernavaca - México, 21/08/1992.

Nacionais:

1. "Estudos das Espécies Presentes em Soluções Aquosas de CrO_3 "
M. A. Lopes, S. H. Pezzin, K. E. Collins e C. H. Collins
21^a Reunião Anual da SBQ - Poços de Caldas - MG, 27/05/1998
2. "Especiação dos Produtos da Reação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ com H_2SO_4 por Cromatografia de Troca Iônica"
S. H. Pezzin, C. H. Collins, K. E. Collins e C. Archundia
IX Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA)- USP-São Carlos - SP, 03/09/97

3. "Especiação dos Produtos da Reação de $^{51}\text{CrO}_3$ com Ácidos Concentrados por Cromatografia de Troca Catiônica"
S. H. Pezzin, C. H. Collins, K. E. Collins e C. Archundia
20ª Reunião Anual da SBQ - Poços de Caldas - MG, 27/05/97
4. "Especiação dos Produtos da Reação entre $^{51}\text{Cr(VI)}$ e Ácidos Minerais por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência"
S. H. Pezzin, C. Archundia, C. H. Collins e K. E. Collins
VI Congresso Geral de Energia Nuclear - Rio de Janeiro - RJ, 31/10/1996
5. "Estudo da Redução de Cromo(VI) por Metanol em Meio Clorídrico"
A. Utembergue, S. H. Pezzin, C. H. Collins e K. E. Collins
19ª Reunião Anual da SBQ - Poços de Caldas - MG, 29/05/96
6. "Aplicação de Métodos Quimiométricos na Especiação dos Produtos da Reação entre Cromo(VI) e Ácido Clorídrico"
S. H. Pezzin, I. E. Scarmínio, C. H. Collins e K. E. Collins
19ª Reunião Anual da SBQ - Poços de Caldas - MG, 29/05/96
7. "Aplicação de Métodos Quimiométricos na Especiação dos Produtos de Aquecimento de Cloreto de Cromo(III)"
S. H. Pezzin, M. M. de Sena, I.S. Scarmínio, C. H. Collins e K. E. Collins
8ª Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA)- UFMG - MG, 05/09/95
8. "Especiação de Produtos da Reação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ com Ácido Perclórico por Cromatografia de Troca Catiônica"
S. H. Pezzin, K. E. Collins, C. H. Collins e C. Archundia
18ª Reunião Anual da SBQ - Caxambu - MG, 01/05/1995
9. "Aplicação de Métodos Quimiométricos na Especiação de Cr(VI) em Solução Aquosa"
M. M. Sena, S. H. Pezzin, I. S. Scarmínio, K. E. Collins e C. H. Collins
18ª Reunião Anual da SBQ - Caxambu - MG, 01/05/1995
10. "Especiação de Cromo Utilizando Cromatografia de Pares Iônicos"
S. H. Pezzin, K. E. Collins e C. H. Collins
18ª Reunião Anual da SBQ - Caxambu - MG, 01/05/1995
11. "Especiação de Produtos da Reação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ com Ácido Perclórico por Cromatografia de Troca Catiônica"
S. H. Pezzin, K. E. Collins, C. H. Collins e C. Archundia
18ª Reunião Anual da SBQ - Caxambu - MG, 01/05/1995
12. "Estudo do Comportamento de Óxido de Cromo(VI) em Ácido Perclórico"
S. H. Pezzin, C. H. Collins, K. E. Collins e C. Archundia
V Congresso Geral de Energia Nuclear - Rio de Janeiro - RJ, 29/08/1994
13. "Distribuição de Espécies Hidrolíticas de Cr(VI) em Solução Aquosa"
J. F. Lugo Rivera, S. H. Pezzin, E. L. Pires, C. H. Collins e K. E. Collins
17ª Reunião Anual da SBQ - Caxambu - MG, 25/05/1994
14. "Equilíbrio Químico no Ensino Médio Visando Mudança Conceitual"
C. F. Zuin, S. H. Pezzin e R. P. Schnetzler
17ª Reunião Anual da SBQ - Caxambu - MG, 25/05/1994
15. "Medidas de Condutância Elétrica para a Determinação de Água em Etanol. 2. Influência da Temperatura"
S. H. Pezzin, M. M. Sena, F. Augusto e K. E. Collins
7ª Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA) - PUC - RJ, 09/09/1993

16. "Espectros de Cr(VI): Qual a Espécie Sendo Observada ?"
C. H. Collins, S. H. Pezzin, E. L. Pires, J. F. Lugo Rivera e K. E. Collins
7^o ENQA - PUC - RJ, 09/09/1993
17. "Estudo Espectrofotométrico de Soluções Aquosas de Dicromato em Diferentes Ácidos"
E. L. Pires, S. H. Pezzin, J. F. Lugo Rivera, C. H. Collins e K. E. Collins
7^o ENQA - PUC - RJ, 09/09/1993
18. "Estudo da Redução de Cr(VI) em Ácido Perclórico Concentrado"
S. H. Pezzin, K. E. Collins e C. Archundia
16^a Reunião Anual da SBQ - Caxambu - MG, 26/05/1993
19. "Complicações na Purificação de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por Cristalização a partir de Solução Aquosa através da Adição de Etanol"
J. F. Lugo Rivera, S. H. Pezzin, K. E. Collins, C. H. Collins e E. L. Pires
15^a Reunião Anual da SBQ - Caxambu - MG, 29/05/1992.
20. "Solubilidade de CrO_3 em HClO_4 (70-72%)"
S. H. Pezzin, K. E. Collins e C. Archundia
14^a Reunião Anual da SBQ - Caxambu - MG, 16/05/1991
21. "Determinação de Água em Etanol através de Medidas de Condutância Elétrica"
K. E. Collins, S. H. Pezzin e F. Augusto
13^a Reunião Anual da SBQ - Caxambu - MG, 24/05/1990
22. "Perfil Geoquímico da Região do Rio do Peixe - Socorro - SP"
S. H. Pezzin, M. M. Santos, F. C. Vieira, G. F. Manhães, A. S. M. Maluf,
C. H. Collins e J. Enzweiler
5^o ENQA - UFBA - Salvador - BA, 06/09/1989
XXIX Congresso Brasileiro de Química - Centro de Convenções
Rebouças - São Paulo - SP, 10/10/1989
23. "Medidas de Dispersão em Tubos Conectores para CLAE"
S. H. Pezzin e K. E. Collins
5^o Encontro Interno Estudantil de Pesquisa - UNICAMP, 22/10/1987
24. "Utilização de Tubos Conectores em Zig-Zag para CLAE"
S. H. Pezzin, M. A. F. de Lima e K. E. Collins
39^a Reunião Anual da S.B.P.C. - UnB - Brasília - DF, 17/07/1987

IV - PARTICIPAÇÃO EM ÓRGÃOS COLEGIADOS

1. Colegiado do Curso de Engenharia Elétrica - FEJ - UDESC, a partir de 08/1997
2. Colegiado do Curso de Engenharia Mecânica - FEJ - UDESC, a partir de 08/1997
3. Congregação do IQ - UNICAMP, de 01/1989 a 12/1990 e de 01/1996 a 06/1997
4. Comissão Central de Pós-Graduação, de 12/1993 a 11/1994
5. Câmara de Ensino, Pesquisa e Extensão da UNICAMP, de 12/1992 a 11/1993
6. Conselho Universitário da UNICAMP, de 12/1992 a 11/1993
7. Conselho do Departamento de Química Analítica - IQ - UNICAMP, de 03 a 12/1988



"OF COURSE THE ELEMENTS ARE EARTH, WATER,
FIRE AND AIR. BUT WHAT ABOUT CHROMIUM? SURELY
YOU CAN'T IGNORE CHROMIUM."

ARS LONGA, VITA BREVIS.

(Galileu Galilei)

Aos meus pais, Renato e Catarina, que acreditaram que a educação é a melhor herança e não mediram esforços para que este sonho fosse realizado.

Aos meus irmãos, Sílvia e Renatinho, pelo apoio e por tudo que aprendi com eles.

À Ana Paula, meu grande amor, que esteve sempre ao meu lado nesses anos tão atribulados e tão prazerosos.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Conheci o Professor Kenneth em 1986. Tinha acabado de saber a resposta do vestibular e, antes mesmo das aulas serem iniciadas, fui procurar um estágio no Instituto de Química, já que tinha que terminar aquele que havia começado na 3M para poder me formar técnico em química (algo aliás que nunca se realizou mesmo estando eu com todos os relatórios em mãos).

Comecei a procura entrando a esmo em alguns laboratórios e, por fim, acabei em frente ao Professor. Fui explicando, como já havia feito com alguns outros professores, que tinha acabado de entrar no curso de química, após fazer colégio técnico, e precisava de um estágio.

Ele me olhou bem e, após alguns segundos intermináveis de silêncio, me disse: Tudo bem !

No início, trabalhei por dois anos na área de cromatografia, estudando a dispersão em sistemas de CLAE convencional e μ -CLAE e tornei-me bolsista de iniciação científica, uma honraria não muito comum naquela época e que permitiu que eu vivenciasse o meio acadêmico ainda mais. Com o incentivo do sempre presente Professor Kenneth, me envolvi também em prazerosos "projetos paralelos", como a determinação de ^{137}Cs no Rio Atibaia e medidas de condutância de soluções alcoólicas, que me levaram a conhecer praticamente todos os equipamentos do laboratório. As minhas atividades no "Laboratório de Cromatografia e Radioquímica" andaram mais lentas, mas nunca pararam, quando "ganhei" uma bolsa PET da CAPES para trabalhar no Museu Dinâmico de Ciências, onde fui monitor do projeto "Geologia à Beira da Estrada".

No princípio de 1990, voltando ao "Laboratório dos Collins", o Professor Kenneth me propôs um experimento: determinar a solubilidade de CrO_3 em HClO_4 concentrado, usando ^{51}Cr como traçador radioativo.

Parecia algo inusitado e eu pensava: para que fazer isso? Talvez para que eu aprendesse as técnicas radioquímicas, como a dopagem de sólidos com traçadores e o manuseio de material radioativo, que aliás me interessavam muito, mas isso não me convencia totalmente.

Pois bem. O sistema $^{51}\text{CrO}_3\text{-HClO}_4$ 70% preparado era aquecido e alíquotas do sobrenadante eram tomadas em determinadas temperaturas. Notei, porém, uma "falha" no meu experimento. Após certo tempo, o sobrenadante do sistema se tornava azul !

Bom, o CrO_3 era vermelho escuro, o HClO_4 , incolor. O que seria azul ? Não era uma pergunta difícil de se responder: o cromo na sua forma trivalente pode apresentar cor azul.

Isso levava também a uma conclusão muito simples: o CrO_3 estava sendo reduzido e Cr(III) era formado. Muito bem, se alguma coisa está se reduzindo, outra deve estar se oxidando.

O que poderia ser ? Impureza no ácido ? Não era possível. O ácido era o mais puro que se poderia encontrar e, além disso, a quantidade de impurezas teria que ser enorme para poder tingir a solução de azul. Impureza no $^{51}\text{CrO}_3$? A análise por precipitação de cromato de chumbo dava uma pureza de aproximadamente 98%, mas novamente a quantidade de impurezas não seria suficiente para promover o fenômeno.

Troquei todas as junções do sistema por novas peças de PTFE e o sistema parecia bem fechado. Nada adiantou. O sobrenadante sempre se tornava azul.

Fui então comunicar o terrível problema ao Professor Ken.

- Muito bom ! Exclamou com um sorriso no rosto.

Como poderia ser muito bom ? Isso não poderia ter ocorrido !!

- Excelente - continuou ele - mais uma prova de que a natureza não é tão simples assim !!

Pois bem, este experimento me rendeu uma tese de mestrado e a procura em entender este tipo de reação, que muitos alegam improvável, ou mesmo impossível, é o assunto desta tese de doutorado.

Por me ensinar que a ciência não é imutável e feita de dogmas, por me ensinar a fazer ciência com prazer, por me mostrar que o "Por que?" é muito mais importante que o "Para que?", pelo seu exemplo de dedicação acadêmica e, principalmente, pela sua lição de vida,

Obrigado Professor.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Carol H. Collins pelas discussões, sugestões e apoio logístico e moral, sempre tão importantes, no decorrer deste, em especial, e de vários outros trabalhos. Como disse nosso amigo Pancho: "Nem todas as palavras seriam suficientes para expressar meu mais profundo agradecimento e admiração". Obrigado Professora.

À Profa. Dra. Ieda Spacino Scarminio, da Universidade Estadual de Londrina, pelos programas de análise quimiométrica e pelas valiosas discussões sobre o tema.

Ao Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, pelas análises de ressonância paramagnética eletrônica.

Aos amigos do "Grupo do Cromo", Emerson "ET" Luís Pires, José Francisco "Pancho" Lugo Rivera, Marcelo "Samamba" Martins de Sena, Anderson "Serra" Utembergue e "Maurício" de Andrade Lopes, pelas valiosas discussões nos inesquecíveis "Beer Seminars" e pela ajuda no laboratório.

Aos colegas do Laboratório de Cromatografia e Radioquímica, que foram muitos, pelo companheirismo e ao ótimo ambiente de trabalho.

Ao amigo Joãozinho pelo auxílio no laboratório. Vida longa!

A todos amigos de Universidade que estiveram ao meu lado durante estes anos.

Ao Instituto de Química da UNICAMP pela oportunidade concedida.

Ao Povo Brasileiro pelo apoio financeiro e ao CNPq que intermediou este apoio na forma de uma bolsa de doutorado.

AMIGO

(Roberto Carlos - Erasmo Carlos)

*Você meu amigo de fé, meu irmão camarada
Amigo de tantos caminhos e tantas jornadas
Cabeça de homem mas o coração de menino
Aquele que está do meu lado em qualquer caminhada*

Atropelo, Axé, ET,

*Me lembro de todas as lutas meu bom companheiro
Você tantas vezes provou que é um grande guerreiro
O seu coração é uma casa de portas abertas
Amigo voce é o mais certo nas horas incertas*

Guerreiro, Ralpho, Giácoma, Patty, Zuin,

*Às vezes em certos momentos difíceis da vida
Em que precisamos de alguém pra ajudar na saída
A sua palavra de força, de fé e de carinho
Me dá a certeza de que eu nunca estive sozinho*

Ana Paula, Pancho, Samamba, Ken, Carol

*Você meu amigo de fé meu irmão camarada
Sorriso e abraço festivo na minha chegada
Você que me diz as verdades com frases abertas
Amigo você é o mais certo nas horas incertas*

Joãozinho, Kaveira, LF, Gláucia, Tânia, Serra, Maurício

*Não preciso nem dizer
Tudo isso que eu lhes digo
Mas é muito bom saber
Que vocês são meus amigos
(Que eu tenho grandes amigos)*

Valeu moçada!

ÍNDICE

Resumo.....	xiii
Abstract.....	xiv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Apresentação do Problema.....	1
1.2. Escolha do Método de Estudo.....	3
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. A Química do Cromo.....	5
2.1.1. Generalidades.....	5
2.1.2. Principais Usos e Aplicações.....	6
2.1.3. Algumas Propriedades Físicas e Químicas do Cromo.....	8
2.1.3.1. O Cromo-51.....	9
2.1.4. Estados de Oxidação do Cromo.....	10
2.1.4.1. O Cr(III).....	13
2.1.4.2. O Cr(VI).....	14
2.1.5. Características Espectroscópicas do Cromo na Região UV-Visível.....	15
2.1.5.1. Propriedades do Cr(III).....	15
2.1.5.2. Propriedades do Cr(VI).....	15
2.1.5.3. Propriedades do Cr(IV) e Cr(V).....	16
2.1.6. Toxicidade e Importância Nutricional dos Compostos de Cromo.....	17
2.1.7. A Química do Cromo na Natureza.....	17
2.2. Processos de Óxido-Redução entre as Espécies (III) e (VI).....	19
2.2.1. Generalidades.....	19
2.2.2. Redução Ácida de Cr(VI).....	21

2.3. A Química Analítica do Cromo.....	23
2.3.1. Generalidades.....	23
2.3.2. Especificação de Cromo por Métodos Cromatográficos.....	25
2.3.2.1. Cromatografia Planar.....	25
2.3.2.2. Cromatografia Líquida a Baixa Pressão.....	25
2.3.2.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	27
2.3.2.4. Análise por Injeção em Fluxo.....	30
2.4. Métodos de Análise Multivariada.....	30
CAPÍTULO III - OBJETIVOS.....	34
CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL.....	35
4.1. Reagentes e Soluções.....	35
4.2. Material Radioativo.....	35
4.2.1. Determinação da Pureza Radionuclídica.....	35
4.2.2. Determinação da Pureza Radioquímica.....	36
4.3. Preparação de ⁵¹ CrO ₃	36
4.4. Medidas de Radioatividade.....	38
4.4.1. Espectrômetros de Raios Gama.....	38
4.4.2. Escolha dos Parâmetros de Contagem dos Espectrômetros Monocanal.....	40
4.5. Métodos Analíticos.....	41
4.5.1. Determinação dos Conteúdos de Cr(VI) e Cr(III) pelo Método da Precipitação de Cr(VI) como PbCrO ₄	41
4.5.2. Determinação de Espécies de Cromo por Cromatografia de Troca Iônica a Baixa Pressão.....	42
4.5.2.1. Cromatografia de Troca Catiônica.....	42
4.5.2.1.1. Preparação das Colunas.....	42
4.5.2.1.2. Eluição Cromatográfica.....	43
4.5.2.2. Cromatografia de Troca Aniônica.....	44
4.5.3. Determinação de Espécies de Cromo por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	44
4.5.3.1. CLAE de Troca Catiônica.....	44

4.5.3.2. Cromatografia de Pares Iônicos.....	46
4.5.3.2.1. Testes de Eficiência da Coluna Sperisorb S5 ODS 2.....	46
4.5.3.2.2. Especificação de Cromo.....	48
4.6. Estudos da Redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em Ácidos Minerais por Cromatografia de Troca Iônica.....	49
4.6.1. Estudos dos Sistemas $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido Concentrado.....	49
4.6.1.1. Estudos de Aquação.....	49
4.6.2. Estudo de Sistemas $^{51}\text{CrO}_3$ - Ácido.....	50
4.6.2.1. Sistema $^{51}\text{CrO}_3$ - HClO_4 70%.....	50
4.6.2.2. Sistemas $^{51}\text{CrO}_3$ - HCl e $^{51}\text{CrO}_3$ - HNO_3	50
4.7. Aplicação de Métodos Quimiométricos a Dados Cinéticos Obtidos por Espectrofotometria UV/Visível.....	50
4.7.1. Estudo da Reação entre Cr(VI) e HCl	50
4.7.2. Estudo da Aquação de Cloreto de Cromo(III).....	52
4.7.3. Estudo da Redução de Cr(VI) a Cr(III) por Metanol em Ácido Clorídrico.....	53
4.8. Estudo da Reação entre Cr(VI) e HClO_4 por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	53
CAPÍTULO V - RESULTADOS.....	54
5.1. Avaliação dos Métodos Cromatográficos de Análise.....	54
5.1.1. Cromatografia de Troca Catiônica - Comparação entre os Resultados obtidos por CLAE e por Cromatografia a Baixa Pressão.....	54
5.1.2. Especificação de Cromo utilizando Cromatografia de Pares Iônicos.....	61
5.1.2.1. Separação dos Produtos de Reações entre $^{51}\text{Cr(VI)}$ de Alta Atividade Específica e Ácidos Concentrados.....	66
5.2. Estudos de Sistemas $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido.....	69
5.2.1. Sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido Clorídrico.....	69
5.2.2. Sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido Fluorídrico.....	73

5.2.3. Sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido Perclórico.....	75
5.2.4. Sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido Trifluormetanosulfônico.....	78
5.2.5. Sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido Sulfúrico.....	79
5.2.6. Sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido Nítrico.....	81
5.2.7. Sumário: Sistemas $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido Concentrado	82
5.3. Estudo de Sistemas $^{51}\text{CrO}_3$ - Ácido.....	83
5.3.1. Estudo do Comportamento de $^{51}\text{CrO}_3$ em HCl 37%.....	83
5.3.2. Estudo do Comportamento de $^{51}\text{CrO}_3$ em HClO_4 70%.....	86
5.3.3. Estudo do Comportamento de $^{51}\text{CrO}_3$ em HNO_3 65%.....	87
5.3.4. Sumário: Reações entre $^{51}\text{CrO}_3$ e Ácidos Concentrados.....	89
5.4. Aplicação de Métodos Quimiométricos a Dados Cinéticos obtidos por Espectrofotometria UV/Vis.....	90
5.4.1. Estudo da Reação entre Cr(VI) e HCl.....	90
5.4.2. Estudo da Aquação de Cloreto de Cromo(III).....	100
5.4.3. Estudo Cinético da Redução de Cr(VI) a Cr(III) por Metanol em Ácido Clorídrico.....	108
5.5. Estudo da Reação entre Cr(VI) e HClO_4 por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	108
 CAPÍTULO VI - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	 110
6.1. Análise dos Resultados.....	110
6.2. Considerações Gerais sobre o Processo de Redução Ácida de Cr(VI).....	113
 BIBLIOGRAFIA.....	 120

RESUMO

Título: ESTUDO DE REAÇÕES DE $^{51}\text{Cr(VI)}$ COM ÁCIDOS CONCENTRADOS ATRAVÉS DE MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

Autor: Sérgio Henrique Pezzin

Orientador: Prof. Dr. Kenneth Eimer Collins

Com o intuito de se verificar a redução ácida de Cr(VI) , na ausência de qualquer agente redutor convencional, foram estudados sistemas Cr(VI) -ácido utilizando ^{51}Cr como marcador. A especiação dos produtos da reação do $^{51}\text{Cr(VI)}$ com os ácidos concentrados (HCl , HF , HClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, HNO_3 e H_2SO_4) foi realizada por cromatografia de troca iônica a baixa pressão (BioRad AG50W-X8, Na^+ , 250-100 μm) e por CLAE (Partisil SCX, 10 μm), utilizando como eluentes soluções de HClO_4 e $\text{Ca(ClO}_4)_2$ em diferentes concentrações, e quantificando os eluatos por contagem gama. Os resultados mostram uma boa concordância entre os valores obtidos por cromatografia a baixa pressão e os obtidos por CLAE, sendo que quando utiliza-se a CLAE necessita-se de um menor número de eluentes.

Todos os ácidos estudados provocaram a redução do Cr(VI) , sendo formados como produtos complexos de cromo(III) com o ânion do ácido correspondente, que podem ser separados por cromatografia de troca iônica. Tais produtos sofrem reações de aquação em velocidades que dependem da natureza do complexo.

Estudos cinéticos para a reação entre Cr(VI) e HCl foram realizados por espectrofotometria de absorção no UV/Visível, com a aplicação da análise de fatores (modo Q de Imbrie) aos espectros obtidos, para a determinação do número de espécies formadas e suas concentrações relativas, em função do tempo e das concentrações de Cr(VI) e HCl . Observa-se que a velocidade de redução de Cr(VI) é diretamente proporcional ao aumento da concentração de H^+ e diminui com o aumento da concentração de Cr(VI) . Medidas de ressonância paramagnética eletrônica confirmaram a redução em HClO_4 70%, com a detecção de um intermediário de Cr(V) .

ABSTRACT

Title: A STUDY OF THE REACTIONS OF $^{51}\text{Cr(VI)}$ WITH CONCENTRATED ACIDS BY CHROMATOGRAPHIC METHODS

Autor: Sérgio Henrique Pezzin

Advisor: Prof. Dr. Kenneth Elmer Collins

The objective of the present work was to verify the acid reduction of Cr(VI), in the absence of conventional reducing agents, using ^{51}Cr as a tracer. The speciation of the products from the reaction of $^{51}\text{Cr(VI)}$ with concentrated acids (HCl, HF, HClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, HNO_3 and H_2SO_4) was made by open column ion exchange chromatography (BioRad AG50W-X8, Na^+ , 250-100 μm) and by HPLC (Partisil SCX, 10 μm), using HClO_4 and $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ solutions as eluents, quantifying the eluates by gamma counting. The results show a good agreement between open column and HPLC determinations.

Low concentrations of Cr(VI) were reduced by all concentrated acids under study, forming hexaaquochromium(III) and complexes of chromium(III) with the anion of the corresponding acid, which can be separated by chromatographic methods. These complexes undergo aquation reactions at different rates that depend on the nature of the complex.

Kinetic studies for the reaction of Cr(VI) with 37% HCl were made using UV/Visible absorption spectrophotometry and show that the reduction velocity is proportional to the H^+ concentration and decreases with the increase of the Cr(VI) concentration. Imbrie Q-Mode Factor Analysis, combined with the K-Matrix Method, was applied to the UV/Visible spectra to obtain the number, the relative concentration and the pure spectra of the species.

Detection of a Cr(V) intermediate by electron paramagnetic resonance measurements confirmed reduction in 70% HClO_4 .

ABSTRACT

Title: A STUDY OF THE REACTIONS OF $^{51}\text{Cr(VI)}$ WITH CONCENTRATED ACIDS BY CHROMATOGRAPHIC METHODS

Autor: Sérgio Henrique Pezzin

Advisor: Prof. Dr. Kenneth Elmer Collins

The objective of the present work was to verify the acid reduction of Cr(VI), in the absence of conventional reducing agents, using ^{51}Cr as a tracer. The speciation of the products from the reaction of $^{51}\text{Cr(VI)}$ with concentrated acids (HCl, HF, HClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, HNO_3 and H_2SO_4) was made by open column ion exchange chromatography (BioRad AG50W-X8, Na^+ , 250-100 μm) and by HPLC (Partisil SCX, 10 μm), using HClO_4 and $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ solutions as eluents, quantifying the eluates by gamma counting. The results show a good agreement between open column and HPLC determinations.

Low concentrations of Cr(VI) were reduced by all concentrated acids under study, forming hexaaquochromium(III) and complexes of chromium(III) with the anion of the corresponding acid, which can be separated by chromatographic methods. These complexes undergo aquation reactions at different rates that depend on the nature of the complex.

Kinetic studies for the reaction of Cr(VI) with 37% HCl were made using UV/Visible absorption spectrophotometry and show that the reduction velocity is proportional to the H^+ concentration and decreases with the increase of the Cr(VI) concentration. Imbrie Q-Mode Factor Analysis, combined with the K-Matrix Method, was applied to the UV/Visible spectra to obtain the number, the relative concentration and the pure spectra of the species.

Detection of a Cr(V) intermediate by electron paramagnetic resonance measurements confirmed reduction in 70% HClO_4 .

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Apresentação do Problema

O cromo é um dos metais estratégicos do século XX, quando se tornou crucial para a sobrevivência militar e bem-estar econômico de todas as nações industrializadas. É agora um dos mais importantes elementos da produção das modernas ligas metálicas e desempenha um papel chave em todos os maiores desenvolvimentos tecnológicos. É amplamente usado na forma de uma liga com ferro para dar ao aço propriedades combinadas de alta dureza, grande tenacidade e resistência ao ataque químico, sendo um dos principais constituintes do aço inoxidável. Tendo uma passividade próxima a da platina, o cromo metálico é extremamente resistente a agentes corrosivos comuns, tendo grande uso como uma camada protetora eletrodepositada sobre outros metais [1].

A vasta utilização do cromo e seus compostos pelas indústrias modernas resulta na descarga de grandes quantidades deste elemento no ambiente. Em vista dos seus paradoxais papéis como um micronutriente essencial à nutrição humana e animal, como Cr(III), e um conhecido cancerígeno, como Cr(VI), há agora uma crescente preocupação sobre o destino e os efeitos do cromo no ambiente.

Na Figura 1.1 encontra-se um fluxograma com os principais passos da produção do cromo e alguns compostos comerciais deste elemento.

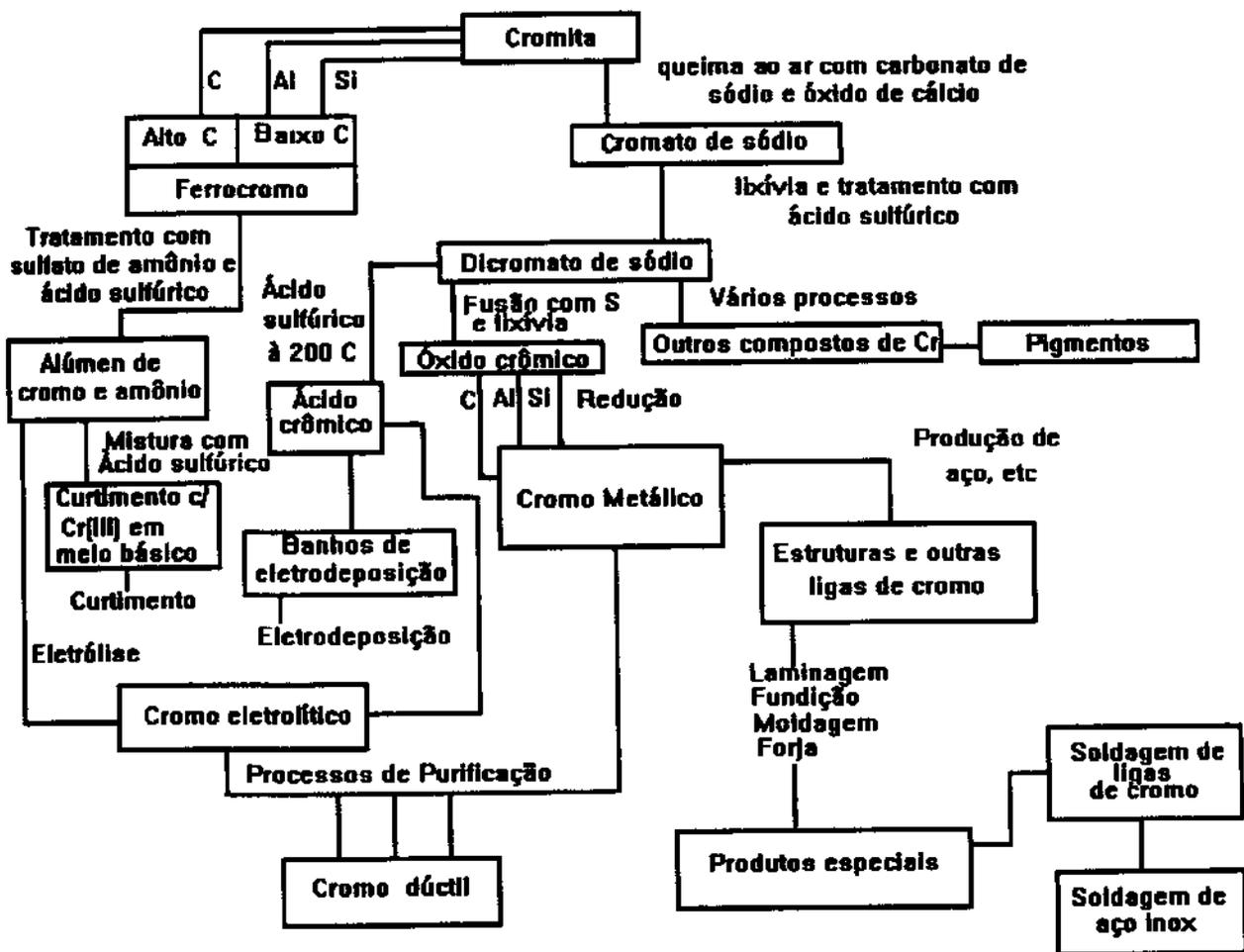


Figura 1.1: Fluxograma simplificado resumindo os passos da produção de cromo metálico e alguns dos importantes compostos comerciais de cromo [1].

Deste modo, a especiação de cromo é uma importante operação analítica em laboratórios que determinam metais pesados em águas naturais e outros produtos de consumo. Esta especiação, na maioria dos casos, significa a determinação de duas categorias de cromo aquoso: aniônico, Cr(VI), e catiônico, Cr(III) [2].

Por outro lado, estudos recentes mostraram que Cr(VI), que pode ser monitorado por meio de radiocromo (^{51}Cr), é reduzido na presença de ácidos minerais tais como ácidos perclórico [3,4] e nítrico [5], produzindo várias espécies de Cr(III) diferentes, sendo este processo dependente da temperatura e das concentrações de Cr(VI), Cr(III) e H^+ [4]. Reduções similares foram relatadas [6,7] para o Cr(VI) presente em águas naturais após acidificação da

amostra para o armazenamento.

Além disso, a formação de compostos de Cr(VI) com ânions de ácidos minerais [8,9] e a formação de complexos de Cr(III), inclusive com ânions considerados "inertes", tais como ClO_4^- e NO_3^- [10,11], tornam o sistema ainda mais complexo e intrigante.

Tendo isto em vista, criou-se um grande interesse na confirmação da identidade das espécies formadas e dos mecanismos envolvidos nos processos citados acima.

1.2. Escolha do Método de Estudo

Os métodos cromatográficos pareceram então ser bastante úteis para se começar a desvendar estes complexos sistemas. Visto que o tempo gasto nas análises é relativamente curto e que se pode utilizar a detecção radiométrica, de alta sensibilidade, para identificar as espécies que são eluídas (ou a ordem de eluição destas espécies), têm-se grandes possibilidades de sucesso se forem desenvolvidas colunas cromatográficas com alta capacidade de resolução.

Dois métodos cromatográficos de alta eficiência se mostraram potencialmente interessantes para a separação de Cr(VI) e das diferentes espécies de Cr(III): a cromatografia de troca iônica, utilizando colunas de sílica ligada a grupos trocadores de íons, e a cromatografia de pares iônicos, utilizando colunas de fase reversa (C-18).

Até este momento, no Laboratório de Cromatografia e Radioquímica, a maioria dos experimentos que utilizam radionuclídeos empregam um sistema simples de radiocromatografia, que utiliza colunas de vidro recheadas com resinas de troca iônica possuindo partículas de grande diâmetro ($> 75 \mu\text{m}$), o que permite o fluxo de efluentes através da força da gravidade ou de uma bomba peristáltica. Alíquotas são coletadas manualmente ou por meio de um coletor de frações. Os conteúdos radioativos destas frações são quantificados usando um detector de raios γ (NaI(Tl)). Este procedimento, apesar de servir bem para vários tipos de amostra, tem desvantagens limitantes, como o tempo gasto e a baixa resolução dos cromatogramas.

Recentemente, foram desenvolvidos em nosso laboratório dois trabalhos com o intuito de separar espécies hidrolíticas de Cr(III) por CLAE. No primeiro deles, Bonato [12], utilizando colunas recheadas com resina de troca iônica e detecção espectrofotométrica (UV/VIS) direta, conseguiu a separação de cinco espécies hidrolíticas, enquanto que Windmöller [13], num trabalho posterior utilizando colunas recheadas com partículas de sílica funcionalizadas com grupos trocadores de íons e derivatização pós-coluna, conseguiu a separação e detecção de sete espécies hidrolíticas e comparou a detecção radiométrica com a espectrofotométrica (após derivatização). Além disso, muitos trabalhos já desenvolvidos, e outros vários em andamento, para a otimização dos processos de separação por CLAE, principalmente através do desenvolvimento de fases estacionárias utilizadas nas separações em fase reversa e de melhoramentos na confecção e recheio de colunas, fornecem uma base de muito valor a estudos a serem realizados nesta área.

Este trabalho foi então empreendido com o intuito de se investigar o comportamento de Cr(VI) em ácidos minerais (HClO_4 , HCl , HNO_3 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ e HF) através de métodos cromatográficos de troca catiônica, a baixa pressão (coluna aberta) ou de alta eficiência (CLAE), comparando os resultados obtidos pelo método de CLAE àqueles do procedimento em coluna aberta. Estes procedimentos foram usados tanto no modo de coleção de frações, com detecção radiométrica das espécies marcadas com ^{51}Cr , quanto no modo em linha ("on-line"), com detecção espectrofotométrica de Cr(VI) e das várias espécies de Cr(III) separadas.

Outras técnicas auxiliares para o estudo destes sistemas foram a espectroscopia UV/VIS, associada a métodos de análise multivariada, e a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, através das quais também pode-se examinar as possíveis espécies presentes no sistema.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A Química do Cromo

2.1.1. Generalidades

O cromo foi descoberto em 1797 e isolado pela primeira vez em 1798, pelo químico francês Nicholas Louis Vauquelin, a partir de um minério raro conhecido hoje como crocoíta (PbCrO_4). O nome cromo, do grego $\chi\rho\omicron\mu\alpha$ (croma), cor, foi atribuído ao novo metal devido à variedade de cores intensas e brilhantes apresentadas pelos seus compostos. Por volta de 1818, Berzelius determinou os vários estados de oxidação do cromo e relatou, entre outras coisas, que o trióxido de cromo, vermelho, contém duas vezes mais átomos de oxigênio que o óxido de cromo verde [14].

Na natureza, o cromo ocupa o 21^º lugar na lista dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, com uma concentração média de 122 $\mu\text{g/g}$, sendo encontrado naturalmente apenas na forma de compostos [15].

A introdução relativamente tardia do cromo nos processos industriais pode ser explicada pelo fato de que o único minério do qual o cromo é recuperado economicamente, a cromita ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$), é pouco comum e extremamente refratário, tendo aparência e propriedades pouco atraentes [1]. Na metalurgia, o cromo é obtido a partir da cromita, que apresenta de 45 a 50% de cromo na sua composição, tanto na forma de cromo metálico como na forma de liga Fe-Cr. Outros minérios com baixos teores de cromo são a crocoíta e o ocre de cromo (Cr_2O_3). Além disso, o cromo, em quantidades de traço, é encontrado nas

esmeraldas e rubis, sendo o responsável pelas cores destas pedras preciosas [16].

A produção mundial de minério de cromo, cromita, em 1995, foi de 10,6 milhões de toneladas, destacando-se como principais produtores a África do Sul, o Casaquistão, a Índia, a Turquia e a Finlândia. Cerca de 95% das reservas mundiais de cromo, que excedem 11 bilhões de toneladas, estão geograficamente concentradas no sul da África, sendo suficientes para suprir a atual demanda por séculos [17].

O Brasil é o líder na América Latina dos depósitos de cromita dos tipos estratiforme e podiforme, destacando-se como maior produtor e detentor das maiores reservas de minério de cromo conhecidas no continente sul-americano. As reservas totais (medida, indicada e inferida) somam 16,5 milhões de toneladas, com teores médios ponderados variando entre 21,8 e 37,6%. As principais jazidas de cromo no Brasil situam-se nos Estados da Bahia (Campo Formoso, Vale do Jacurici), Minas Gerais (Piumhi), Goiás (Cromínia) e Amapá (Mazagão). Em 1990, a produção nacional de cromita bruta foi de cerca de 700.000 toneladas, enquanto que a de cromita beneficiada foi de cerca de 170.000 toneladas [18].

2.1.2. Principais Usos e Aplicações

Inicialmente, os sais de cromo foram utilizados como pigmentos, principalmente na forma de "cromo amarelo", sendo que o metal só passou a ter importância industrial a partir do fim do século XIX [1].

Atualmente, estima-se que 58% do uso comercial do cromo seja para propósitos metalúrgicos, tais como a manufatura de ligas ferrosas e não ferrosas. Outros 23% são atribuídos à indústria química, onde o cromo é usado em pigmentos, eletrocapeamento, preservação da madeira, curtimento de peles, fungicidas, tintas, inibidores de corrosão em sistemas de resfriamento, filmes fotográficos, fitas magnéticas, catalisadores, rubis industriais para produção de *lasers* e muitos outros produtos. A manufatura de refratários, tais como os tijolos de cromita e cromo-magnesita, respondem pelos 18% restantes da utilização do cromo [16].

Os principais produtos do cromo na indústria metalúrgica são as ligas especiais e aços, tais como ligas de níquel-cromo (usadas na fabricação de resistências elétricas), aços inox (liga de ferro contendo cerca de 12 a 26% de Cr e 8 a 10% de Ni) e aços especiais para ferramentas (contendo 3 a 6% de Cr), onde a função do cromo é impedir a oxidação do ferro, aumentando a resistência mecânica e a durabilidade [16].

Na indústria química, cerca de 35% dos produtos de cromo manufaturados são usados na indústria de pigmentos, outros 25% na indústria do couro e o restante da produção se divide entre várias indústrias [19]. O Cr_2O_3 é o pigmento verde mais estável conhecido; o *zinc yellow* (ZnCrO_4) também conhecido como zarcão, é usado como "primer" inibidor de corrosão na indústria aeronáutica e também como pigmento amarelo; o cromato de chumbo é outro pigmento que é usado em tintas para pinturas artísticas. Destaca-se também o seu uso na galvanoplastia (processo de cromagem) para recobrir metais, conferindo aos mesmos proteção contra a oxidação e brilho metálico bastante intenso.

Convém mencionar que, para cada 1 kg de produtos químicos de cromo hexavalente produzido, têm-se 1,5 kg de resíduos cromíferos como subproduto [20]. Estes resíduos apresentam sérios problemas ambientais quando inadequadamente descartados. Com o grande aumento da produção (18,9 vezes entre 1930 e 1995) e consumo de cromo, este fato torna-se preocupante. Estima-se, por exemplo, que durante a década de 80, 896 milhões de toneladas de cromo foram lançadas ao solo [19].

Possíveis substitutos para o cromo, em ligas, produtos químicos ou refratários, geralmente aumentam muito o custo ou limitam a performance. Também não há substituto para o cromo no aço inoxidável, o maior uso do cromo, nem nas superligas, o maior uso estratégico do cromo [17].

Tendo isso em vista, a recuperação do cromo de sucatas e de resíduos sólidos e líquidos, apesar de ser ainda muito escassa, vem aumentando sensivelmente. Nos Estados Unidos, por exemplo, em 1995, 22% do cromo consumido foi proveniente de reciclagem, principalmente de sucatas de aço inoxidável [17].

2.1.3. Algumas Propriedades Físicas e Químicas do Cromo

O cromo é o primeiro metal de transição do grupo 6 na tabela periódica, apresentando uma configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$. Como os potenciais de ionização destes elétrons mais externos são relativamente próximos, pode-se encontrar compostos de cromo com valências de -2 a +6 [21].

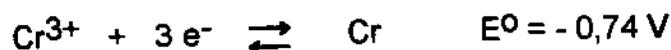
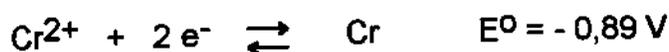
Na forma metálica, o cromo é branco, duro, brilhante e quebradiço, sendo difícil prepará-lo no estado altamente puro. É extremamente resistente a agentes corrosivos, sendo a sua passividade próxima à da platina. A Tabela 2.1 mostra algumas propriedades físicas do elemento.

Tabela 2.1: Algumas propriedades físicas do cromo [21,22].

Propriedade	Valor
Número Atômico	24
Massa Atômica	51, 9961 u.m.a.
Ponto de Fusão	$1903 \pm 10^\circ\text{C}$
Ponto de Ebulição	2672°C
Densidade	$7,19 \text{ g cm}^{-3}$
Dureza	9,0 mohs
Raio M(II)	0,080 nm
Raio M(III)	0,070 nm

O metal cromo é insolúvel em ácido nítrico e água régia, que passivam o metal de uma maneira não bem compreendida, sendo solúvel em ácidos minerais diluídos como H_2SO_4 , HCl e HClO_4 . Acredita-se que, no processo de dissolução, é primeiramente produzido o íon hexaaquo de Cr(II), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, de cor azul celeste, o qual é rapidamente oxidado pelo ar a Cr(III), de cor violeta ou verde [23].

Os potenciais padrão de eletrodo do metal são [24]:



2.1.3.1. O Cromo-51

São conhecidos quatro isótopos naturais e estáveis do cromo: o ^{50}Cr (4,35% de abundância), o ^{52}Cr (83,79%), o ^{53}Cr (9,50%) e o ^{54}Cr (2,36%). Outros doze radioisótopos são produzidos artificialmente [25]. O ^{51}Cr é o radioisótopo mais empregado como traçador, devido ao seu tempo de meia vida ser relativamente longo, em comparação aos dos outros radioisótopos deste elemento.

Uma das principais fontes de produção do ^{51}Cr é a irradiação de cromo enriquecido com ^{50}Cr , que tem seção de choque relativamente alta ($15,9 \times 10^{-27} \text{ m}^2$) para captura de nêutrons térmicos, dentro de um reator de alto fluxo de nêutrons [26]:



O ^{51}Cr resultante desta reação decai para o ^{51}V com uma meia vida de 27,8 dias [25]. O decaimento se processa via dois caminhos (Figura 2.1). Por um destes, cerca de 90% do ^{51}Cr decai diretamente ao estado fundamental do ^{51}V por captura de elétron. Os 10% do ^{51}Cr restantes decaem para o estado excitado $5/2^-$ do ^{51}V , que, ao decair para o estado fundamental, emite fótons gama de 0,320 MeV de energia. Esta é a radiação mais conveniente para medir a radioatividade do ^{51}Cr .

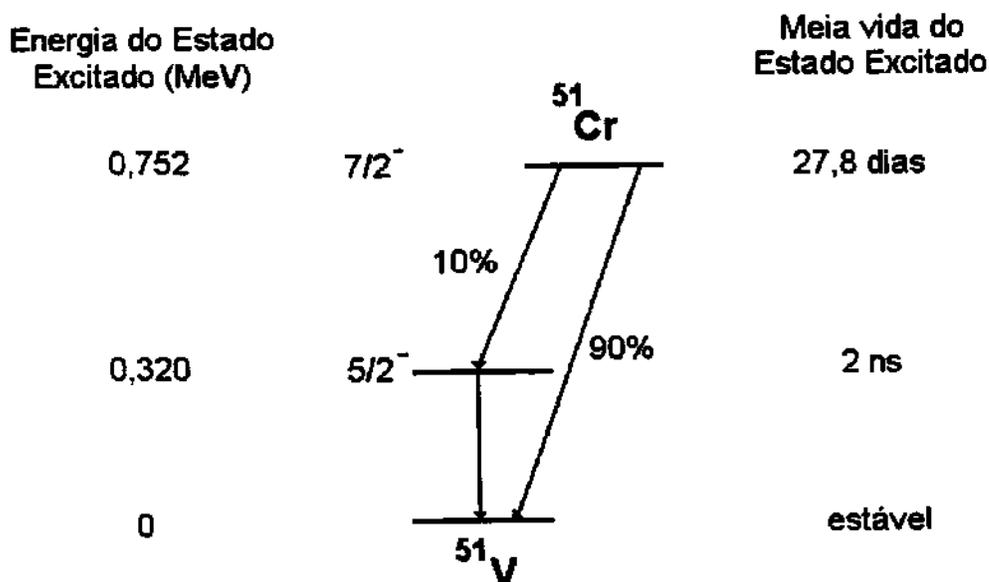


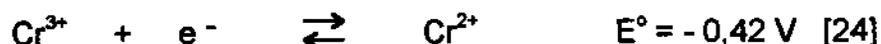
Figura 2.1: Esquema de decaimento do ^{51}Cr para ^{51}V por captura eletrônica.

2.1.4. Estados de Oxidação do Cromo

A química do cromo é rica em cores, geometrias e estados de oxidação (Tabela 2.2). O cromo é até mesmo chamado de um "camaleão químico" [27].

Os estados de oxidação mais baixos do cromo (-2 a +1) são encontrados em compostos do tipo carbonil e organometálicos [21]. Um destes compostos é o hexacarbonil, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, contendo cromo no estado de oxidação zero, que reage em meio alcalino produzindo compostos com cromo nos estados de oxidação -1 e -2 [28]. A presença de íons $\text{Cr}(\text{I})$, d^5 , nos complexos contendo a unidade $[\text{CrNO}]^{2+}$ e no íon $[\text{Cr}(\text{CO}_2)(\text{dmpe})_2]^+$ foi confirmada por medidas óticas e por ressonância paramagnética eletrônica [21].

O íon Cr^{2+} (d^4) é um poderoso agente redutor e, embora seja observado em solução aquosa, é rapidamente oxidado pelo oxigênio do ar:



As espécies de $\text{Cr}(\text{IV})$, d^2 , e $\text{Cr}(\text{V})$, d^1 , são relativamente instáveis, se desproporcionam em $\text{Cr}(\text{VI})$ e $\text{Cr}(\text{III})$, e requerem usualmente procedimentos especiais de manuseio, mas várias novidades sobre suas propriedades em soluções aquosas já foram publicadas [29,30]. Quase todos os compostos estáveis de $\text{Cr}(\text{IV})$ e $\text{Cr}(\text{V})$ envolvem oxigênio e/ou halogênios. O composto mais conhecido de $\text{Cr}(\text{IV})$ é o óxido CrO_2 , ferromagnético e estável ao ar, utilizado para gravações magnéticas e em acumuladores [28]. Os fluoretos estáveis são CrF_4 , CrOF_2 e compostos contendo o íon CrF_6^{2-} ; porém, em água todos eles são imediatamente hidrolisados a $\text{Cr}(\text{III})$ e $\text{Cr}(\text{VI})$.

Além disso, várias espécies aquosas de $\text{Cr}(\text{IV})$ e $\text{Cr}(\text{V})$ são consideradas intermediários em reações de óxido-redução [28-31], e é possível fazer estimativas razoáveis dos potenciais padrão das meia-reações envolvendo estas espécies. Para soluções ácidas temos [28]:

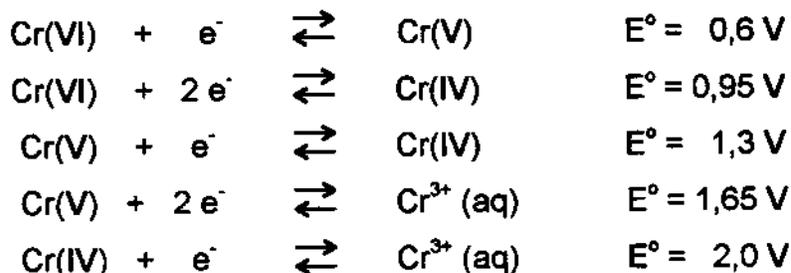


Tabela 2.2: Estado de oxidação formal e geometria de alguns compostos de cromo [21].

Estado de oxidação	Número de coordenação	Geometria	Exemplos*
-2	5	bipirâmide trigonal	$[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$
-1	6	octaédrica	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$
0	6	octaédrica	$\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{bipy})_3$
+1	6	octaédrica	$[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^+$, $[\text{Cr}(\text{CNR})_3]^+$
+2	3	trigonal	$\text{Cr}(\text{OC}t\text{-Bu}_3)_2\text{LiCl}(\text{THF})$
	4	quadrado planar	$\text{Cr}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{Me}_2\text{py})_2$
	4	tetraédrica distorcida	$\text{CrCl}_2(\text{MeCN})_2$
	5	bipirâmide trigonal	$[\text{Cr}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Br}]^+$
	6	octaédrica distorcida	CrF_2 , CrCl_2 , CrS
	7	bipirâmide pentagonal	$[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{diars})_2\text{X}]$
+3	3	planar	$\text{Cr}(\text{NPr}_2)_3$
	4	tetraédrica distorcida	$[\text{CrCl}_4]^-$
	5	bipirâmide trigonal	$\text{CrCl}_3(\text{NMe}_3)_2$
	6	octaédrica (estado mais estável)	$\text{Cr}(\text{acac})_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$
+4	4	tetraédrica	Ba_2CrO_4 , CrO_2
	6	octaédrica	K_2CrF_6 , $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{en})] \cdot \text{H}_2\text{O}$
+5	4	tetraédrica	CrO_4^{3-}
	5	bipirâmide trigonal distorcida	CrF_5 (g)
	5	pirâmide quadrada	CrOCl_4^-
	6	octaédrica	$\text{K}_2[\text{CrOCl}_5]$, $(\text{CrF}_5)_n$
	8	quase-dodecaédrica	$\text{K}_3\text{Cr}(\text{O}_2)_4$
+6	4	tetraédrica	CrO_4^{2-} , CrO_2Cl_2 , CrO_3
	6	octaédrica	CrF_6 (matriz)

* bipy = biperidina; *t*-Bu = *ter*butil; THF = tetraidrofurano; Me = metil; Me₂py = dimetilpiridina; Ph = fenil; Me₆tren = tris-(2-dimetilaminoetil)amina, N(CH₂CH₂NMe₂)₃; diars = *o*-fenileno-bisdimetilarsina; en = etilenodiamina; dmpe = 1,2-bis(dimetilfosfina)etano.

A detecção por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) do íon d^1 do Cr(V), usualmente em ambientes axialmente simétricos, é relativamente simples, existindo várias observações de espécies transientes de Cr(V) por RPE, assim como evidências da presença de Cr(V) em certos retículos de óxidos e em catalisadores. Existem evidências da existência de espécies moderadamente estáveis de Cr(V) em soluções sulfúricas e em bases fortes [28]. Cromatos(V), verdes escuros e higroscópicos, tais como Li_3CrO_4 e $\text{Ca}_3[\text{CrO}_4]_2$, contém íons CrO_4^{3-} tetraédricos e se decompõem prontamente por ação de ácidos diluídos dando soluções contendo Cr(III) e Cr(IV). Por outro lado, a redução de um elétron de HCrO_4^- em solução ácida aparentemente produz H_3CrO_4 [21].

Os compostos CrF_5 , CrOCl_3 e CrOF_3 , cuja estrutura consiste de uma rede tridimensional infinita de octaédros CrOF_5 compartilhando os vértices, são bem conhecidos. Em água, ocorre a desproporcionamento destes compostos em outros de Cr(VI) e Cr(III). Outros compostos importantes e bem caracterizados são aqueles contendo os íons $[\text{CrOX}_4]^-$ ($X = \text{F}, \text{Cl}$ e Br) [21].

Como o Cr(III), d^3 , e o Cr(VI), d^0 , são os estados de oxidação de maior importância em soluções aquosas e a base de nossos estudos, faremos uma descrição mais detalhada sobre eles.

Com relação aos potenciais padrão de oxi-redução pode-se notar que o estado +3 é realmente o mais estável e que em meio ácido o Cr(VI) apresenta uma relativa instabilidade, como pode ser notado pelo diagrama de Latimer [32] (Figura 2.2).

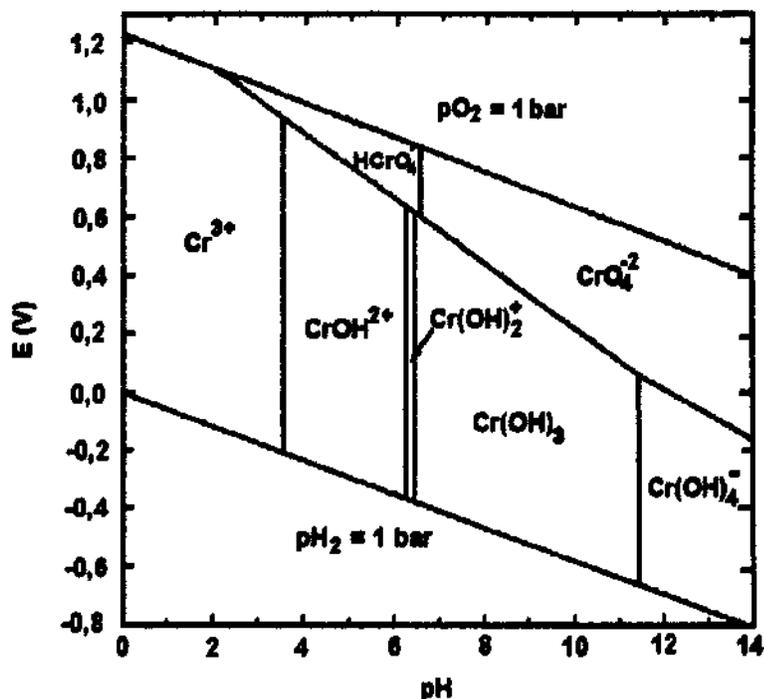


Figura 2.2: Áreas de domínio das espécies de cromo em equilíbrio dissolvidas no sistema $\text{Cr} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ a 25°C e 1 atm [32].

2.1.4.1. O Cr(III)

A química aquosa desta valência é caracterizada pela coordenação octaédrica do cromo e pela lenta cinética de suas reações de substituição e polimerização, reflexo da estabilização do campo ligante geral do íon d^3 , afetando as velocidades de todas reações de deslocamento de ligante.

Complexos de Cr(III) com F^- , Cl^- , NH_3 , CN^- , SCN^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e uma grande variedade de outros ligantes orgânicos são muito estudados, devido às suas importâncias nas áreas da teoria do campo ligante e ligações químicas [33].

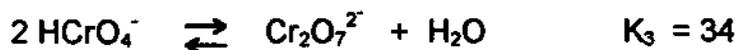
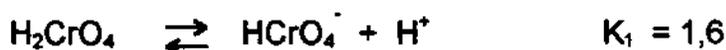
O íon violeta hexaaquocromo(III) é uma das principais espécies de Cr(III) em meio aquoso, sendo a unidade primária na formação de espécies poliméricas, as quais podem ser obtidas após hidrólise em meio básico, apresentando-se sob diversas formas contendo pontes OH, como, por exemplo, a espécie dimérica $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, azul, a espécie trimérica $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$, azul esverdeado, e a espécie tetramérica $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$, verde [34,35]. Em meio ácido ($\text{pH} < 3$) predominam as espécies monoméricas, sendo que quando soluções contendo espécies poliméricas são aciduladas estas, na escala de tempo de horas a dias, sofrem processos de despolimerização. Este fato é a base do

procedimento, amplamente utilizado, de se acidular as amostras ambientais antes da análise. A química das espécies hidrolíticas de Cr(III) foi amplamente revisada, recentemente, por Windmüller [13] e Lugo Rivera [11].

Outras espécies de Cr(III), também de grande interesse, e que têm sido detectadas por meio de técnicas espectroscópicas, são os íons superoxocromo(III), CrO_2^{2+} , e hidroperoxocromo(III), $\text{CrO}_2\text{H}^{2+}$, as quais podem ser produzidas por reações envolvendo Cr(II) e O_2 , ou reações de redução de Cr(VI) por peróxidos em meio aquoso ácido. Tais espécies podem ainda ser encontradas nas formas diméricas $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ e $[(\text{H}_2\text{O}_5\text{Cr}(\mu\text{-O})\text{Cr}(\text{OH}_2)_5)]^{4+}$ ou ainda, em menor proporção, na forma trimérica $[\text{CrO}_2\text{CrO}_2\text{Cr}]^{5+}$ [30,36].

2.1.4.2. O Cr(VI)

Os compostos de Cr(VI) são hidrolisados rapidamente em água, gerando espécies neutras ou aniônicas. Estas espécies, em soluções diluídas ($[\text{Cr(VI)}] < 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), são os íons CrO_4^{2-} (predominante em $\text{pH} > 6$), HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (em equilíbrio com HCrO_4^- entre pH 2 e 6). Em meio ácido concentrado ($\text{pH} < 1$), é sugerida a formação de H_2CrO_4 [33]. Os principais equilíbrios envolvidos, para soluções com concentrações de Cr(VI) total menores que 1 mol L^{-1} , e suas constantes¹, dadas para força iônica nula e 25°C [37], são:



Altas concentrações de Cr(VI) a pH baixos favorecem a presença do íon dicromato em vez do íon bicromato (HCrO_4^-). Os íons HCr_2O_7^- , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ e $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ estão presentes em quantidades desprezíveis em soluções aquosas de $\text{pH} > 0$ e

¹ Existe na literatura uma grande controvérsia em relação às espécies de Cr(VI) existentes em solução aquosa e ao cálculo das constantes de equilíbrio entre tais espécies (geralmente feito a partir de dados espectrofotométricos ou potenciométricos). Para um melhor entendimento do assunto, o autor sugere a leitura das referências 11 e 38. Os valores aqui apresentados são aqueles mais comumente encontrados na literatura.

concentrações de $\text{Cr(VI)} \leq 1 \text{ mol L}^{-1}$ [37]. São também relatadas a formação de complexos do tipo CrO_3L^n (onde $\text{L} = \text{Cl}^-$, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , acetato e outros alquilatos) em meio ácido [39,40] e a dos complexos de esfera interna $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4^+$ e $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4\text{H}^{2+}$ [41].

Como as espécies de Cr(VI) apresentam espectros de absorvância muito intensos, soluções ácidas de dicromato são largamente utilizadas como padrões de absorvância na região do UV/VIS, sendo indicadas pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST) [42,43].

2.1.5. Características Espectroscópicas do Cromo na Região UV-Visível

2.1.5.1. Propriedades do Cr(III)

No estado fundamental, o Cr(III) tem configuração eletrônica $3d^34s^0$, com os elétrons ocupando os orbitais t_{2g} , e, embora apresente sempre coordenação octaédrica, tem, ao longo dos anos, contribuído apreciavelmente para o desenvolvimento da espectroscopia eletrônica de compostos inorgânicos.

Os espectros eletrônicos de complexos de Cr(III) exibem quatro bandas de absorção. A reação fotoquímica de substituição de água em $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ [44] fornece como principais informações: primeiro, que o rendimento quântico para a reação é muito baixo ($\sim 0,01$) e decresce com o aumento da temperatura; segundo, o rendimento é o mesmo para qualquer banda de absorção; e terceiro, nenhuma fluorescência é observada. Uma possível explicação para o baixo rendimento é que o tempo de conversão do estado excitado para o fundamental é muito pequeno [45]. Isto leva a absorvidades molares, ϵ , relativamente baixas para os picos de absorção; para o hexaaquocromo(III), por exemplo, as absorvidades nos picos são: $\lambda = 667 \text{ nm}$ ($\epsilon_1 = 2$), $\lambda = 575 \text{ nm}$ ($\epsilon_2 = 3$), $\lambda = 407 \text{ nm}$ ($\epsilon_3 = 15$) e $\lambda = 270 \text{ nm}$ ($\epsilon_4 = 8$) [46].

2.1.5.2. Propriedades do Cr(VI)

As espécies de Cr(VI) exibem espectros de transferência de carga muito intensos, que são a base para a maioria dos estudos de seus equilíbrios [33]. Seus espectros de absorção no UV-Visível apresentam, para a espécie HCrO_4^-

(meio ácido), bandas com máximos nos comprimentos de onda $\lambda = 257$ nm ($\epsilon = 1905$), $\lambda = 350$ nm ($\epsilon = 1473$) e $\lambda = 440$ nm ($\epsilon = 238$), sendo este último considerado como ponto isosbético [9]. Para o cromato CrO_4^{2-} (meio básico), o máximo a 350 nm é deslocado a 372 nm com um considerável aumento na absorvidade molar ($\epsilon = 4830$) [39]. Este fato é a base dos exemplos de desvio da Lei de Beer, especialmente em livros didáticos, envolvendo a determinação espectrofotométrica de Cr(VI).

As diferenças espectrais entre compostos do tipo CrO_3L^n , sendo L uma base de Lewis orgânica ou inorgânica, e as espécies protonadas de Cr(VI) ou o dicromato não são muito pronunciadas. Essas diferenças estão vinculadas a energias de transferência de carga, podendo ser postuladas várias teorias para interpretar os resultados experimentais. Por exemplo, um bom doador de elétrons, tal como o OH^- , pode atuar como uma fonte adicional de elétrons para transferir carga e aumentar o λ_{max} , se comparado com um doador fraco como o F^- [47].

2.1.5.3. Propriedades do Cr(IV) e Cr(V)

A estrutura eletrônica do CrO_4^{3-} , Cr(V), é discutida numa série de trabalhos [48-50] que fornecem dados consistentes com uma estrutura tetraédrica distorcida com simetria D_{2d} , e o elétron d^1 populando principalmente o orbital d_z^2 .

Kon [51] postula a existência de Cr(V) em sistemas contendo CrO_3 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em H_2SO_4 concentrado para explicar as linhas de absorção de RPE, facilmente observáveis a temperatura ambiente, e também o espectro de absorção visível (de baixa intensidade) com picos em 556, 446 e 426 nm. Mudanças no espectro de absorção, relacionados a presença de Cr(V), também são analisados por Hasan e Rocek [52]. Alguns outros experimentos evidenciam a formação de Cr(IV) no decorrer de várias reações [53,54], porém, os espectros obtidos ainda não puderam ser muito bem determinados.

2.1.6. Toxicidade e Importância Nutricional dos Compostos de Cromo

A toxicidade do cromo é dependente de sua forma química. O Cr(VI), tóxico, cancerígeno e mutagênico [55,56], é muito mais perigoso que o Cr(III), devido à sua natureza fortemente oxidante e à sua mobilidade através das membranas animais e vegetais. Além disso, espécies aniônicas de cromo são muito móveis no ambiente. Devido à mobilidade e toxicidade do Cr(VI), a concentração máxima permitida de cromo total na água potável é 10^{-6} mol L⁻¹ [32]. A exposição aos vapores ou poeiras contendo Cr(VI) podem causar ulcerações e perfuração do sistema nasal [57].

Por outro lado, o Cr(III) tem se mostrado, em experimentos com animais e em determinada dose, essencial para o metabolismo animal [56]. Nos anos 50 foi reconhecida uma relação causal entre um metabolismo inadequado de Cr(III) e o aparecimento de sintomas patológicos similares aos da diabetes mellitus, sendo então postulada a existência de um complexo peptídico contendo Cr(III), o chamado Fator de Tolerância de Glicose. Atualmente, existe uma grande promoção do uso do picolinato de cromo(III) como complemento alimentar [58], para a diminuição dos níveis de colesterol e hemoglobina gliconada no plasma sanguíneo.

2.1.7. A Química do Cromo na Natureza

Para avaliar adequadamente os riscos do cromo ao ambiente, é necessário caracterizar suas ocorrências e reações. Isto inclui a identificação das reações de óxido-redução primárias e a determinação de um modelo cinético realista para dados de laboratório e de campo, pois as condições de equilíbrio termodinâmico raramente podem ser supostas [55].

Sabe-se que a adsorção de Cr(VI) em óxidos metálicos hidratados decresce com o aumento do pH ou as concentrações de ânions competidores. Assim, o Cr(VI) deve ser relativamente móvel em pH \approx 7 em ambientes aquáticos, particularmente em sistemas com oxiânions competidores. Entretanto, a redução de Cr(VI) a Cr(III), que pode ocorrer por reações com redutores

orgânicos e/ou inorgânicos e/ou processos biológicos, imobilizará o cromo [55]. A forte retenção do Cr(III) em solos e águas diminui o risco deste contaminante, já que este é removido da fase móvel aquosa. Fendorf et al. [59] estudaram a sorção de Cr(III) em sílica, determinando 100% de sorção em pH 6. Por outro lado, citam também a possibilidade da oxidação de Cr(III) a Cr(VI) em ambientes ricos em óxidos de manganês.

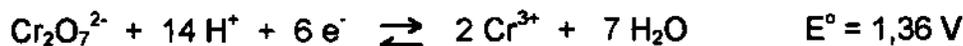
A forma em que o cromo se encontra em águas terrestres é afetada pelo pE (redox) e pH. Considerando-se a estabilidade termodinâmica, tanto a forma trivalente quanto a hexavalente devem ser encontradas em quantidades consideráveis. O Cr(VI) predomina sob condições oxidantes, geralmente encontradas em águas superficiais, onde há um contínuo reabastecimento de oxigênio da atmosfera, enquanto o Cr(III) predomina sob condições mais redutoras, em águas profundas, onde não há reposição de oxigênio [32].

A forma trivalente pode ser mantida por longos períodos de tempo devido a: (1) lenta cinética de oxidação na ausência de catalisadores apropriados ou (2) proteção da oxidação por complexação com ligantes orgânicos. Outra observação importante é que as reatividades das duas formas variam enormemente quando da associação com substratos orgânicos e sólidos particulados, sendo estas associações muito mais eficientes para o Cr(III), de alta densidade de carga. A forma hexavalente é reduzida à trivalente se um redutor suficientemente reativo estiver presente, mas evidentemente estas podem coexistir por longos períodos de tempo na presença de matéria orgânica dissolvida [60]. A redução do Cr(VI) ocorre nas áreas de alta concentração de redutores, tais como bacias anóxicas (pobres em oxigênio) e a zona de oxigenação mínima, e pode levar ao maior caminho de remoção em águas oceânicas. Outro mecanismo de remoção potencialmente importante é a adsorção em óxidos de ferro gerados próximos a áreas hidrotermais [60]. Evidências apontam alguma remobilização por: (1) oxidações que solubilizam o cromo por conversão à forma hexavalente, catalisada por dióxido de manganês, e (2) reações de complexação com ligantes orgânicos que podem solubilizar o cromo trivalente [32].

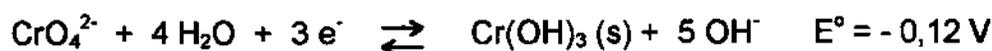
2.2. Processos de Óxido-Redução entre as Espécies (III) e (VI)

2.2.1. Generalidades

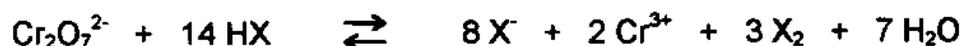
As soluções ácidas de Cr(VI) são oxidantes fortes [24],



mas em meio básico a redução do Cr(VI) não é favorável :



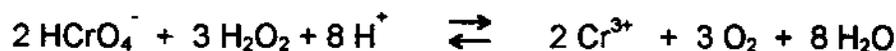
Sais de Cr(VI) em solução ácida, por exemplo, são amplamente utilizados para oxidar vários tipos de compostos orgânicos [61]. A redução de Cr(VI) por ácido oxálico, ácido cítrico, isopropanol e vários outros redutores orgânicos, proporcionam intermediários de Cr(V), de variadas meias-vidas, detectáveis por RPE [62] e, na dissolução de cromatos (VI) em ácido sulfúrico 65%, soluções azuis contendo espécies de Cr(V) são formadas [63]. Apesar da redução de Cr(VI) em HI, HBr e HCl ser conhecida há muito tempo², não existem na literatura estudos aprofundados destes processos, cujas reações gerais são esquematizadas pela equação [64]:



Já o mecanismo de oxidação de Fe(II) e outros íons comuns pelo Cr(VI) tem sido estudado em detalhe; com redutores de um e dois elétrons, respectivamente, Cr(V) e Cr(IV) são formados inicialmente. Por outro lado, a reação com H₂O₂ em solução ácida tem um mecanismo muito complexo e ainda não muito bem compreendido [21].

² Em 1766, na primeira investigação química da crocoíta (PbCrO₄), amarela, Lehmann a dissolveu em ácido clorídrico, relatou a cor verde-esmeralda da solução (reduzida) formada e descobriu que o mineral continha chumbo [14].

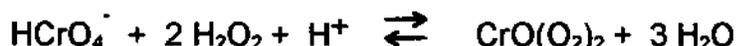
Quando soluções ácidas de Cr(VI) são tratadas com peróxido de hidrogênio, uma cor azul intensa aparece rapidamente mas não persiste muito. A reação total é [21] :



mas dependendo das condições, as espécies intermediárias podem ser caracterizadas. A temperaturas abaixo de 0°C, espécies catiônicas verdes são formadas [21] :



A espécie azul, que é um dos produtos à temperatura ambiente :



decompõe-se facilmente, dando Cr(III), mas pode ser extraída em éter, onde é mais estável, e, na adição de piridina à solução etérea, formar o composto pyCrO_3 , diamagnético.

A ação de H_2O_2 em soluções neutras ou levemente ácidas de dicromatos de potássio, amônio ou tálio leva à formação de sais azul-violáceos, diamagnéticos e violentamente explosivos, que devem conter o íon $[\text{Cr}^{\text{IV}} \text{O}(\text{O}_2)_2\text{OH}]^-$ [21].

No tratamento de soluções alcalinas de cromato com peróxido de hidrogênio 30%, os peroxocromatos M_3CrO_8 , marrom-avermelhados e paramagnéticos, podem ser isolados. O íon $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ tem estrutura dodecaédrica e pode ser convertido ao $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{OH}]^-$, evidenciando a existência do seguinte equilíbrio [21] :



A decomposição do CrO_8^{3-} dá o íon cromato, CrO_4^{2-} .

Enquanto derivados de Cr(VI) são facilmente reduzidos em solução ácida a sais de Cr(III), que são os mais estáveis sob estas condições, derivados de Cr(III) são facilmente oxidados a cromatos em soluções alcalinas por halogênios livres, H_2O_2 , etc. Em solução ácida, a oxidação é mais difícil. Clorato, ácido perclórico concentrado quente, dióxido de chumbo, bismutato de sódio, persulfato de potássio, persulfato-nitrato de prata e oxidação anódica são os oxidantes típicos requeridos [57].

2.2.2. Redução ácida de Cr(VI)

Um aspecto muito importante na química ambiental e na elaboração de métodos analíticos de especiação do cromo se refere a processos de oxirredução entre as espécies de Cr(VI) e Cr(III), em particular à redução ácida de Cr(VI). Na literatura, é frequente encontrar citadas algumas observações e/ou precauções a se considerar durante o percurso de um dado procedimento analítico. Harzdorf [27], por exemplo, atribui que a maioria dos erros na determinação de Cr(VI)/Cr(III) é produto da utilização inadequada de métodos de separação e quantificação que motivam a redução do Cr(VI), associados com a ignorância dos fenômenos redox que alteram as características das amostras e soluções padrão. Várias pesquisas foram feitas recentemente nessa área [5-7,11,55,65,66], sendo verificado que a velocidade da redução aumenta com o decréscimo do pH e da concentração de Cr(VI). O mecanismo deste processo não é conhecido e gera controvérsias [7,66,67].

A instabilidade de Cr(VI) em meio ácido já era conhecida no início dos anos 30. Smith [68], verificando que a oxidação do cromo por ácido perclórico concentrado quente (na determinação deste em aços) nunca é completa, propôs um mecanismo com base numa suposta formação de peróxido de hidrogênio, como produto de decomposição do $HClO_4$ 70% submetido a aquecimento até ebulição.

Altman e King [69], estudando reações de troca isotópica no sistema Cr(III)/Cr(VI), observaram que, a $95^\circ C$, o Cr(VI) reage para produzir Cr(III), mesmo quando a mistura reacional é preparada a partir de soluções filtradas através de vidro sinterizado. Esta redução é de até 50% quando se aquecem por

16 dias, soluções aproximadamente 10^{-4} mol L⁻¹ em Cr(VI) em presença de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e Cr(ClO₄)₃ 0,05 mol L⁻¹. Quando a concentração de Cr(VI) sobe para valores acima de 10^{-3} mol L⁻¹, as outras condições sendo mantidas constantes, a redução cai para valores da ordem de 1 a 3%. Para soluções 0,05 mol L⁻¹ em Cr(VI), na presença de Cr(III) em concentrações entre 0,0018 e 0,13 mol L⁻¹ e concentração de HClO₄ variando de 0,05 mol L⁻¹ a 0,9 mol L⁻¹, não foi observada a redução. Estes resultados indicam que a redução ocorre em velocidade apreciável apenas quando a concentração de Cr(VI) é baixa ($\leq 10^{-4}$ mol L⁻¹). Os autores atribuíram a redução à presença, em solução, de impurezas orgânicas que não foram removidas pela filtração. Num estudo mais recente, Mascioli [70] determinou que, em 420 minutos a 95°C, uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de Cr(VI) em HClO₄ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ apresenta uma redução de 17,6%. Nestas mesmas condições, a 80°C, a redução é de 3,2%.

Greenberg e Zeisler [71], na determinação de cromo em matrizes biológicas, encontraram que a extração de Cr(VI) em soluções de tribenzilaminaclorofórmio é bastante dependente das condições de acidez empregadas e do tempo requerido para a extração, toda vez que uma fração importante do Cr(VI) é reduzida a Cr(III). Neste caso são requeridas fortes condições de oxidação, controle de temperatura e habilidade manual para se manter o cromo no estado de oxidação (VI).

Jong e Brinkman [72] encontraram ausência total de Cr(VI) em amostras de água de mar acidificadas a pH 2, com o propósito de preservar o Cr(III), analisadas 24 horas ou mais após a amostragem, sugerindo assim a redução do Cr(VI) a Cr(III).

Haight e colaboradores [67] observaram que o Cr(VI) é reduzido a Cr(III) em soluções aquosas contendo concentrações de íon hidrogênio maiores que 1 mol L⁻¹, comportamento atribuível, segundo eles, à oxidação da água pelo Cr(VI). Em soluções de Cr(VI) $5,4 \times 10^{-5}$ e 1 mol L⁻¹ de HCl, Tong e Johnson [73] observaram uma diminuição na absorvância da ordem de 0,5% após dois dias mantidas a 45°C.

Collins e colaboradores [3] mostraram que o Cr(VI) em concentrações baixas, 10^{-6} - 10^{-7} mol L⁻¹, é reduzido a Cr(III) em HClO₄ concentrado (redução total em poucos minutos) e HClO₄ 1 mol L⁻¹ (80% de redução do Cr(VI) em 5

dias) à temperatura ambiente, obtendo como produtos da redução diversas espécies de Cr(III). Resultados similares foram obtidos quando se usaram ácidos nítrico, clorídrico e fórmico [11,65,66]. Estas últimas observações mostram uma contradição aparente com o tão difundido conceito analítico de assumir as soluções aquosas ácidas de Cr(VI) como "indefinidamente estáveis" (usadas como padrões de espectrofotometria, por exemplo).

Por outro lado, Carey [74] repadronizou uma solução de dicromato de potássio estocada a 23 anos e encontrou um valor de 1,001 contra os 1,004 mol L⁻¹ apresentados na época da preparação. Além disso, algumas das observações de redução ácida poderiam ser atribuídas à oxidação de impurezas orgânicas pelo Cr(VI).

2.3. A Química Analítica do Cromo

2.3.1. Generalidades

Devido aos fatores apresentados anteriormente, a química analítica do elemento cromo cresceu consideravelmente nas últimas décadas, sendo desenvolvidas e implementadas novas técnicas analíticas visando o aumento nos níveis de sensibilidade na determinação do elemento e a especiação das diferentes formas iônicas do cromo.

No caso das análises ambientais, por exemplo, alguns modelos teóricos [75,76] prevêem, a partir de considerações termodinâmicas e cinéticas, que o cromo(III) na forma de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ e o cromo(VI) na forma de CrO_4^{2-} são as únicas formas químicas encontradas nas águas naturais, sendo que em águas bem oxigenadas, o que seria a maioria dos casos, os cálculos mostram que a forma estável do cromo seria o Cr(VI). Estas conclusões, entretanto, encontram-se em desacordo com muitos dados analíticos obtidos. São apontadas como causas destas discrepâncias, entre outras: 1) uma cinética de oxidação extremamente lenta; 2) a ausência de dados relativos à existência de complexos de Cr(III); 3) a redução de Cr(VI); 4) perdas de Cr(VI) e Cr(III) por adsorção e 5) a grande variedade de técnicas de especiação usadas [27,77]. Entretanto, dados analíticos obtidos na análise de amostras de águas naturais

coletadas em ambientes poluídos e não poluídos mostram as mesmas discrepâncias [78]. Muitas contradições no que diz respeito às relações de especiação Cr(VI)/Cr(III) podem ser explicadas, sem dúvida, em termos dos fatores associados com a complexidade da matriz analítica em questão e aos procedimentos analíticos na determinação, incluindo os procedimentos de separação. Além disso, a maioria dos tratamentos preliminares para a análise de amostras ambientais de cromo utilizam procedimentos que não permitem a especiação, mas apenas a análise de cromo total das amostras, e o comportamento químico das espécies presentes em concentrações ultra-baixas pode diferir bastante daquele usualmente observado em escala macroscópica.

Um grande número de procedimentos podem ser utilizados para se separar e identificar as várias espécies de cromo em diversos tipos de amostras. Estes foram motivos de várias revisões [11,27,57,77].

A separação das espécies de cromo, que pode estar incluída na etapa chamada de "pré-concentração", pode envolver vários procedimentos analíticos bem conhecidos como extração [71,79,80], precipitação [81,82], adsorção seletiva [77], determinação eletroquímica seletiva [83], volatilização seletiva [84], e várias formas de cromatografia. Alguns destes métodos envolvem a separação de uma espécie e o cálculo da concentração da outra pela diferença entre a concentração de cromo total e a da espécie medida, outros separam e medem diretamente as diferentes espécies.

Embora a maioria destes procedimentos para a especiação de Cr(VI)-Cr(III) considerem que as únicas espécies de cromo são $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ e CrO_4^{2-} e suas formas hidrolíticas simples, tais como $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ para Cr(III) e HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ para Cr(VI), que dependem de fatores como pH, concentração da espécie de cromo, tempo de armazenamento, etc., muitas outras espécies de Cr(III) podem estar presentes em solução aquosa. Por exemplo, soluções neutras e levemente básicas de Cr(III) frequentemente contêm formas diméricas e outros polímeros de Cr(III), enquanto soluções contendo possíveis agentes complexantes, tais como Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , SCN^- , etc., podem ter várias distribuições destas espécies complexadas, tais como CrCl^{2+} , CrCl_2^+ , CrSO_4^+ , $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2^-$ and $\text{Cr}(\text{SCN})_n^{3-n}$. Estes complexos constituem, em muitos casos, espécies cineticamente estáveis que têm muita importância para

uma descrição exata da solução aquosa. Desde que alguns destes complexos têm carga negativa ou carga zero, eles podem dar determinações totalmente erradas de Cr(III) em alguns procedimentos simples de especificação de Cr(VI)-Cr(III), tais como extração por solvente ou cromatografia de adsorção.

2.3.2. Especificação de Cromo por Métodos Cromatográficos

2.3.2.1. Cromatografia Planar

A cromatografia planar foi frequentemente usada para determinar a pureza radioquímica de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ [85-88], sendo que os melhores resultados foram obtidos usando-se alumina como fase estacionária e soluções de Na_2CO_3 [85] ou KNO_3 [88] como fase móvel.

2.3.2.2. Cromatografia Líquida em Coluna Aberta

A cromatografia em coluna aberta (por gravidade) permite não só a separação de Cr(VI) e Cr(III), mas também dos complexos e espécies hidrolíticas de Cr(III), o que pode ser de grande interesse no estudo do cromo no ambiente. A separação das espécies hidrolíticas de Cr(III) foi motivo das abrangentes revisões de Windmöller [13] e Lugo Rivera [11]. A Tabela 2.3 sumariza algumas destas separações por cromatografia em coluna aberta.

O Cr(VI) pode ser retido pela alumina ativada [89-92], sílica modificada com óxido de zircônio(IV) [93] ou várias resinas de troca aniônica [86,94,95], enquanto o Cr(III) é retido por várias resinas quelantes [96-98] e de troca catiônica [99]. Separações de Cr(VI)/Cr(III) usando dextranas (Sephadex G), carregadas [35] ou não [100,101], e colunas aniônicas e catiônicas acopladas [102] também foram relatadas.

A cromatografia de troca iônica é a mais utilizada na separação das espécies de cromo em amostras de água, sendo vários os procedimentos e resinas usados nesta separação. Usualmente, apenas o conteúdo de cromo das espécies não retidas e o cromo total são determinados, embora alguns métodos envolvam a eluição da fração retida. Outros fazem a determinação direta do conteúdo de cromo na fase estacionária. Muitos procedimentos também não consideram o cromo que está complexado ou adsorvido a ligantes orgânicos

e/ou colóides. Por outro lado, Johnson [103] desenvolveu um método para medir Cr(III), Cr(VI) e o Cr total dissolvido e calculou a fração de Cr orgânico/coloidal por diferença. Hiraide e Mizuike [104] descreveram um método que pode ser usado para isolar e medir estas três formas dissolvidas de cromo. O método foi otimizado por Beaublen [105] para processar grandes volumes de amostra no campo para evitar problemas de preservação, tais como a redução de Cr(VI) sob condições ácidas ou a liberação do Cr(III) das frações complexadas e adsorvidas.

TABELA 2.3 - Dados relacionados às técnicas de separação de espécies de cromo por cromatografia líquida em coluna aberta.

Espécies Separadas	Fase Estacionária	Fase Móvel	Mecanismo	Ref.
[CrCl ₃ (H ₂ O) ₃] [CrCl ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ [CrCl(H ₂ O) ₅] ²⁺ [Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	Bio Rad AG50W-X8 (H ⁺)	HCl 1 mol L ⁻¹ e etanol (20:80,v/v)	troca iônica	106
Cr(III) e Cr(VI)	Sephadex G-50 (50-150 μm)	NaCl 0,01 mol L ⁻¹ ou 0,05 mol L ⁻¹	adsorção e troca iônica	100
Cr(III) e Cr(VI)	Sephadex G-15	NaCl 0,1 mol L ⁻¹ + HCl (pH 2) e NaCl 0,1 mol L ⁻¹ + NaOH (pH 12)	adsorção	101
Cr(VI) e sete espécies de Cr(III)	Bio Rad AG50W-X4, forma Na ⁺ (200-400 mesh)	eluição em passos	troca iônica	107
Cr(III) e Cr(VI)	Al ₂ O ₃ ativada	HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ e NH ₄ OH 1,0 mol L ⁻¹	troca iônica	90

Strelow et al. [106] fizeram um estudo sobre o comportamento de vários cátions em resina de troca catiônica utilizando misturas de HCl e etanol como fase móvel e conseguiram a separação de várias espécies de Cr(III) complexado com cloreto. Collins et al. [107], com o objetivo de separar várias espécies hidrolíticas de Cr(III) e complexos de cromo-cloreto, utilizaram eluição em etapas

e detecção por radiometria (^{51}Cr) e espectrofotometria UV/visível. Outro trabalho, utilizando detecção por espectrometria de emissão atômica por plasma induzido (ICP-AES) [90], também empregou a eluição em etapas (HNO_3 0.02 mol L^{-1} para eluir Cr(III) e NH_4OH 1 mol L^{-1} para eluir Cr(VI)).

Outra possibilidade é a cromatografia em gel com Sephadex como fase estacionária. Osaki et al. [100], utilizando ^{51}Cr como traçador, estudaram o comportamento hidrolítico do Cr(III) em diversos valores de pH, citando um mecanismo de hidrólise. Atribuiu-se o alargamento do pico de cromato ao possível efeito de troca iônica do gel. Kura et al. [101] separaram Cr(III) e Cr(VI) por eluição em etapas, onde o Cr(III) foi eluído com solução de NaCl 0.1 mol L^{-1} (pH 2) e o Cr(VI) com NaCl 0.1 mol L^{-1} em pH 12. Não foi observado nem redução nem oxidação durante o desenvolvimento. Os efluentes da coluna foram analisados por espectrometria de absorção atômica (AAS).

2.3.2.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência também é amplamente utilizada para a especiação de Cr(VI)/Cr(III). A Tabela 2.4 sumariza alguns dos métodos empregados.

Vários trabalhos utilizam a derivatização pré-coluna de espécies de Cr(III) com reagentes lipofílicos, frequentemente com formação de complexos com ditiocarbamatos, para retenção em colunas de fase reversa [108-113]. Dois métodos foram usados na detecção, a espectrofotometria UV/VIS [108,109,111] e a detecção eletroquímica (amperométrica) [110,111].

Utilizando cromatografia de troca iônica, Gjerde et al. [114] descreveram a separação de Cr(VI) e Cr(III) em colunas microbore com detecção por ICP-AES com nebulizador de injeção direta, e Windmöller [13] relata a separação e detecção de Cr(VI) e de sete espécies hidrolíticas de Cr(III), utilizando-se derivatização pós-coluna com difenilcarbazida. A utilização da CLAE de troca aniônica seguida de detecção por ICP-AES [115,116] e ICP-MS [117,118] foi motivo de trabalhos recentes. Vários trabalhos relatam a retenção de Cr(III) em colunas catiônicas [114,119,120], Cr(VI) em colunas aniônicas [115-119,121-126], ou de ambos em colunas aniônicas e catiônicas pareadas [117,118,127,128].

TABELA 2.4 - Dados relacionados às técnicas de separação de espécies de Cr(III) e Cr(VI) por CLAE.

Espécies Separadas	Fase Estacionária	Fase Móvel	Limite de Detecção*	Ref.
Cr(III) e Cr(VI) na forma de DTC's**	fase reversa RP-8 (7 µm)	acetonitrila e água (70:30)	Cr(VI) 0,07 µg/g Cr(III) 0,04 µg/g	108
Cr(III) e Cr(VI) na forma de DTC's	fase reversa RP-8 (10 µm)	metanol e água (65:35)	Cr(VI) 6,0 µg/g Cr(III) 4,8 µg/g	109
Cr(III), Cr(VI), Co(II), Ni(II) e Cu(II) na forma de DTC's	fase reversa	acetonitrila e tampão de acetato (pH 6)	Cr(VI) 0,4 µg/g Cr(III) 0,01 µg/g	110
Cr(III), Cr(VI) e 7 ions metálicos	fase reversa C-18	acetonitrila-etanol-tampão acetato 0,02 mol L ⁻¹ (50:20:30)	Cr(VI) 40 pg Cr(III) 100 pg	111
Cr(III) e Cr(VI)	fase reversa C-18	n-pentanosulfonato de sódio 0,005 mol L ⁻¹ (pH3)	Cr(VI) 0,4 µg/g Cr(III) 1,75 µg/g	129
Cr(III) e Cr(VI)	fase reversa C-18	acetato de tetrabutyl-amônio 3x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ (pH3) e metanol (60:40)	Cr(VI) 4 ng	130
Cr(III) e Cr(VI)	fase reversa Partisil 5 ODS-3	n-pentanosulfonato de sódio 5 mM em MeOH/H ₂ O (20:80)	Cr(VI) 4 ng	131
Cr(III) e Cr(VI)	trocador aniônico Sarasep-ANX1710	NH ₄ NO ₃ 110 mM (pH 2)	0,002 µg/g	114
Cr(III) e Cr(VI)	Dionex HPIC AS4	bifalato de potássio 5 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ a pH 6,5	Cr(VI) 0,030 µg/g Cr(III) 0,010 µg/g	122
Cr(III) e Cr(VI)	C-18	n-pentanosulfonato de Mg ²⁺ em Mg(OAc) ₂ 0,01M, HOAc (1%) e metanol (10%); pH 3,5	Cr(VI) 0,010 µg/g Cr(III) 0,010 µg/g	122

*ou menor quantidade detectável

**DTC's são ditiocarbamatos

Outro ramo na separação de espécies de cromo por CLAE é a cromatografia de pares iônicos em colunas de fase reversa [122,129-135]. Os agentes de pareamento utilizados variam, alguns preferem o n-pentanosulfonato

[122,129,131,132-135], que forma pares iônicos com espécies catiônicas, outros o tetrabutylamônio, que parecia com espécies aniônicas [129,130,136-143]. Em alguns trabalhos em que o método foi utilizado, observaram-se que, entre os picos de Cr(III) e Cr(VI), aparecem de 3 a 4 picos dados como não identificados [129] ou como impurezas [131]. Estes, porém, poderiam ser relacionados à formação de complexos de cromo-cloreto de diversas cargas, quando o sal de Cr(III) utilizado foi o CrCl_3 [131], ou ainda de complexos de acetato, quando este foi utilizado [129]. A detecção nestes casos foi feita por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido acoplado (ICP-AES) [129,131], índice de refração e espectrometria de absorção atômica (EAA) [130].

Roychowdhury e Koropchak [122] também utilizam a cromatografia de troca iônica e a de pares iônicos para separar Cr(VI) e Cr(III) com detecção por ICP-AES com injeção de amostra por "thermospray". Para a cromatografia de troca aniônica, o Cr(III) foi complexado com EDTA para formar o complexo aniônico de Cr(III)-EDTA. Na cromatografia de pares iônicos, novamente há a observação de picos "não identificados". Os autores sugerem que estes picos sejam espécies hidrolíticas de Cr(III).

Dentre os vários tipos de detecção usados na CLAE, destacam-se a espectrofotometria no visível, com [118,132,137] ou sem [108,109,111,121,143,144] derivatização pós-coluna, espectrometria de absorção atômica [128,130,136], ICP-AES [114-116,122,129,133,134], ICP-MS [117,118,125,126], e amperometria [110,111].

É importante ressaltar que em nenhum destes trabalhos, utilizando CLAE, houve a preocupação de se separar complexos de cromo(III), mas apenas o de separar Cr(VI) de Cr(III).

Apenas recentemente foram propostos métodos que usam CLAE para separar Cr(VI) e as várias espécies de Cr(III). Ehrling et al. [145] relatam a separação de CrF_3 , CrF_2^+ , CrF^{2+} e Cr^{3+} por CLAE em uma coluna de troca catiônica, usando um eluente contendo HCl e ácido 2,3-diaminopropiônico, com derivatização pós-coluna seguida por detecção espectrofotométrica.

Separações por CLAE de troca iônica de outros compostos do tipo $\text{CrX}_n^{(3-n)+}$ e de espécies poliméricas de Cr(III) também foram recentemente descritas [146].

2.3.2.4. Análise por Injeção em Fluxo

Uma boa revisão dos métodos de separação e determinação de espécies de cromo por FIA foi realizada Sperling et al. [91], que determinaram Cr(III) e Cr(VI) em água utilizando uma coluna de alumina ativada acoplada a um sistema de injeção em fluxo com detecção por AAS. Neste sistema é possível uma adsorção seletiva sequencial das espécies, sendo o Cr(III) retido em pH 7 e o Cr(VI) em pH 2. Os limites de detecção foram de 1,0 e 0,8 $\mu\text{g/L}$, para Cr(III) e Cr(VI), respectivamente.

Gushikem et al. utilizaram colunas de sílica-gel revestida com óxidos de Ti(IV) [147] e Zr(IV) [93] para adsorver Cr(VI) de soluções ácidas. A coluna de sílica-gel modificada com óxido de Zr(IV) foi acoplada a um sistema de injeção em fluxo, onde esta é ativada (com HNO_3 0,1 mol L^{-1}), lavada após a adsorção do Cr(VI) (com HCl 1×10^{-3} mol L^{-1}) e eluída com tris(hidroximetil)metilamina (THAM). O Cr(VI) eluído reage no sistema com difenilcarbazida 0,05% em HNO_3 0,8 mol L^{-1} e é medido espectrofotometricamente a 540 nm.

2.4. Métodos de Análise Multivariada

Com a crescente sofisticação das técnicas instrumentais, impulsionada pela invasão de microprocessadores e microcomputadores no laboratório químico, tornaram-se necessárias técnicas de tratamento de dados mais complexas do ponto de vista matemático e estatístico, a fim de relacionar os sinais obtidos (intensidades, por exemplo) com os resultados desejados (concentrações).

Ao se analisar uma amostra qualquer, tem sido dada muita ênfase aos sistemas multivariados, nos quais se pode medir muitas variáveis simultaneamente, ou de forma sequencial, com grande eficiência. Nesses sistemas, a conversão da resposta instrumental no dado químico de interesse requer a utilização de técnicas de estatística multivariada, álgebra matricial e análise numérica. No momento, essas técnicas se constituem na melhor alternativa para a interpretação de dados e para a aquisição do máximo de informação sobre o sistema [38].

Nos últimos anos foram publicados vários artigos com diferentes metodologias para análise de dados composicionais, com o objetivo de identificar

os constituintes e estimar suas proporções. Estas metodologias incluem "Target Factor Analysis" (TFA) [148], "Interactive Target Transformation Factor Analysis" (ITTFA) [149], "Abstract Factor Analysis" (AFA) [150], "Canonical Variates Analysis" (CVA) [151], "Generalized Rank Annihilation Factor Analysis" (GRAFA) [152], "Principal Components Regression" (PCR) [153] e "Partial Least Squares" (PLS) [153,154]. A aplicabilidade de cada método depende do nível de conhecimento do conjunto de dados submetidos à análise.

Quando as espécies podem ser separadas umas das outras, o PLS e o PCR são os mais usados. Esses métodos necessitam de um conjunto de calibração para encontrar uma relação entre a resposta analítica e as concentrações. O passo de calibração é seguido por um passo de previsão, no qual os resultados de calibração são usados para determinar as concentrações das espécies na mistura, através das respostas analíticas da amostra com composição desconhecida. Eles não requerem os valores individuais da concentração de cada espécie, mas um conjunto de calibração que contenha todos os fenômenos físicos e químicos que podem influenciar os resultados das amostras de previsão.

Alguns métodos espectrofométricos são baseados no modelo da Lei de Beer-Lambert [155-157], onde a absorvância em cada comprimento de onda é proporcional às concentrações das espécies. Assim, os espectros puros de todas as espécies absorventes presentes nas amostras são necessários para o sucesso da calibração. Em casos práticos, muitas vezes as espécies puras não podem ser isoladas e nem analisadas por meios químicos e estes métodos não podem ser aplicados.

Os sistemas multicomponentes podem ser divididos em três tipos: brancos, cinzas e pretos [158], de acordo com a quantidade de informação espectral disponível a priori. Os sistemas brancos são aqueles em que se tem informação espectral disponível de todas as espécies químicas presentes. Nos sistemas cinzas, apenas parte da informação está disponível (normalmente, tem-se espécies conhecidas na presença de interferentes desconhecidos). Nos sistemas pretos, não há nenhuma informação espectral disponível a respeito das espécies puras e nem se sabe quantas espécies estão presentes.

A maior parte dos sistemas que vamos estudar podem ser classificados como sistemas pretos. A maioria dos métodos para a resolução deste tipo de sistema utiliza uma decomposição em componentes principais (fatores), que definiria o número de espécies possivelmente presentes no sistema, seguida de algum tipo de rotação, fornecendo os resultados correspondentes às espécies puras (concentrações e espectros) [158]. Entre estes métodos, pode-se citar os baseados em Resolução de Curva por Auto-Modelamento ("Self-Modeling Curve Resolution" - SMCR) [159], que assumem duas condições: concentrações e espectros das espécies não negativos, e aditividade dos espectros puros. A maior dificuldade destes métodos consiste em encontrar uma rotação que leve a uma solução única.

O "Interactive Self-Modeling Multivariate Analysis" (ISMA) [160] e o "Simple-to-use Interactive Mixture Analysis" (SIMPLISMA) [161] podem ser considerados extensões do SMCR, que fazem uso extensivo de procedimentos gráficos. Eles utilizam os chamados diagramas de variância, que detectam a direção de maior informação no espaço multivariado, juntamente com o critério de máxima dissimilaridade para a obtenção dos espectros puros. O SIMPLISMA não utiliza componentes principais e as chamadas variáveis puras (detectadas por um critério de máxima variância) são encontradas uma a uma, sendo que a projeção destas em cada dimensão é feita até que a matriz residual contenha só ruído.

Outros métodos são: o já citado ITTFA [149], que utiliza vetores teste refinados iterativamente para obter os componentes puros, e os métodos evolutivos, como a Análise de Fatores Evolutiva ("Evolving Factor Analysis" - EFA) [162].

No projeto desenvolvido, optou-se pela "Análise de Fatores do Modo Q de Imbrie", um método originalmente usado em geologia [163]. A idéia foi a de avaliar o potencial deste método, seguido por rotações varimax e projeção oblíqua de Imbrie [164], para determinar a composição química dos componentes (espécies) envolvidos em soluções aquosas de Cr(VI)/Cr(III). Este método é capaz de extrair as concentrações relativas dos componentes para um conjunto de dados de misturas sem usar conhecimento anterior dos componentes puros ou suas concentrações. Um requisito importante é que o espectro da mistura deve ser uma combinação linear dos componentes do espectro ponderados por

suas concentrações relativas. Este método foi combinado com o método da matriz K [155-157], afim de se obter os espectros dos componentes puros para identificar as espécies presentes nos sistemas.

CAPÍTULO III

OBJETIVOS

Tendo em vista o grande interesse na confirmação da identidade das espécies formadas e dos mecanismos envolvidos nos processos de redução de Cr(VI) em meio ácido, propôs-se um plano de pesquisa com os seguintes objetivos:

1. verificar a redução de Cr(VI) em diferentes ácidos minerais (HClO_4 , HCl , HF , HNO_3 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4), na ausência de qualquer agente redutor convencional, por meio de medidas radiométricas (usando o traçador ^{51}Cr) e espectrofotométricas;

2. avaliar a aplicação de métodos cromatográficos, de baixa pressão e de alta eficiência, para a separação e identificação das espécies de cromo presentes nos sistemas estudados;

3. determinar os produtos da redução de Cr(VI) nas diferentes soluções ácidas estudadas;

4. estudar a cinética das reações de redução de Cr(VI) e de aquação das possíveis espécies de Cr(III) formadas.

Além destes objetivos principais, paralelamente foram avaliados e utilizados alguns métodos quimiométricos no tratamento dos dados espectrofotométricos.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas a partir de água desionizada Nanopure (Barnstead) ou Milli-Q (Millipore) e/ou tri-destilada e reagentes de grau analítico. Os eluentes para CLAE foram filtrados em filtro do tipo HA (Millipore) de 0,45 μm de diâmetro de poro e desgaseificados por ultrassom e vácuo. Os ácidos perclórico (70%, com 99,999% de pureza) e trifluorometanosulfônico (99%) foram da marca Aldrich, os outros foram p.a. das marcas Merck (HCl 37% e H_2SO_4 97%), Nuclear (HF 40%) e CPQ (HNO_3 65%). As soluções de CrO_3 (Baker), usadas para a construção da curva analítica espectrofotométrica, foram padronizadas por dicromatometria.

4.2. Material Radioativo

O $^{51}\text{Cr(VI)}$ (Amersham) foi adquirido e usado na forma de solução aquosa de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$. Os lotes de ^{51}Cr , cujas características são mostradas na Tabela 4.1., foram submetidos às análises radionuclídica e radioquímica.

4.2.1. Determinação da Pureza Radionuclídica

Uma pequena alíquota (5 μL) do material recebido foi colocada no fundo de um tubo de ensaio como uma fonte pontual. Fez-se então, através dos sistemas monocanal e multicanal, descritos na seção 4.4., um espectro gama da

amostra, a fim de se verificar a possível presença de radionuclídeos diferentes do ^{51}Cr (Figura 4.1).

Esta análise comprovou que todos os lotes continham apenas o radionuclídeo desejado (^{51}Cr).

Tabela 4.1: Características físicas e químicas dos lotes de ^{51}Cr utilizados.

Lote	Atividade Total* (MBq)	Atividade Específica* (MBq / mg _{Cr})	Concentração mg _{Cr} L ⁻¹ (mol L ⁻¹)	% Cr(VI)
1	370	11940	15,55 (3,0.10 ⁻⁴)	97,5 (PbCrO ₄)
2	370	10160	18,2 (3,5.10 ⁻⁴)	98,6 (CTA)
3	370	17130	10,6 (2,0.10 ⁻⁴)	98,5 (CTA)
4	370	15160	12,2 (2,3.10 ⁻⁴)	98,8 (CTA)
5	370	7700	24,0 (4,6.10 ⁻⁴)	98,4 (CTA)

*Na data da calibração pelo fornecedor (Amersham)

PbCrO₄ = análise por precipitação de Cr(VI) na forma de cromato de chumbo

CTA = análise por cromatografia de troca aniônica

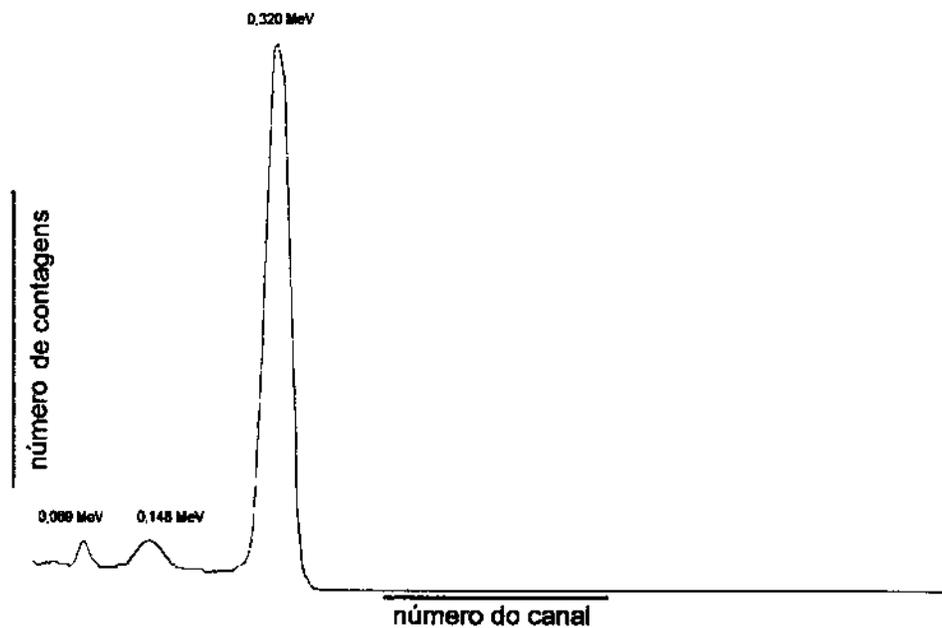
4.2.2. Determinação da Pureza Radioquímica

Para este teste, que tem por objetivo a verificação das espécies químicas (com ^{51}Cr) presentes no material radioativo, diluem-se 5 μL do material recebido em 2 mL de água e analisa-se por precipitação de PbCrO₄ e/ou cromatografia de troca aniônica (os procedimentos são descritos nas seções 4.5 e 4.6). Os resultados são mostrados na Tabela 4.1.

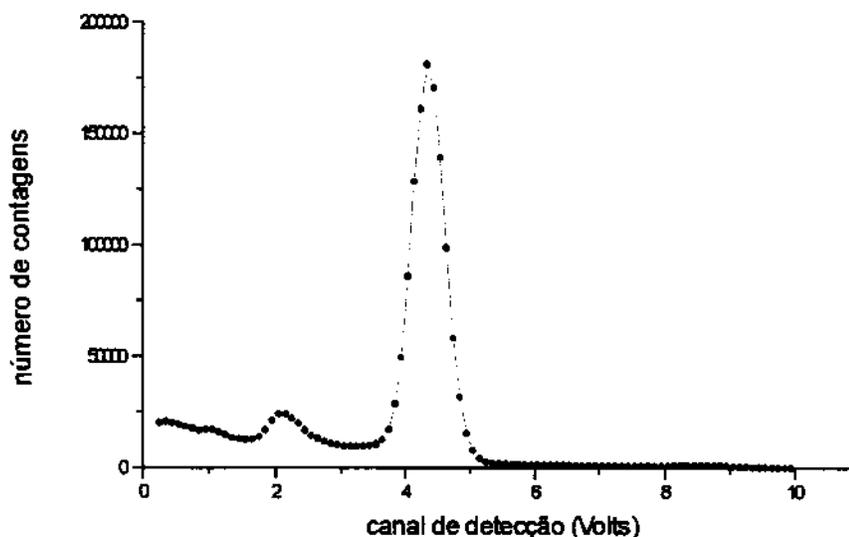
4.3. Preparação de $^{51}\text{CrO}_3$

O $^{51}\text{CrO}_3$ foi preparado pela adição de $^{51}\text{Cr(VI)}$ a uma solução aquosa de CrO₃ inativo (Baker, p.a.) próxima da saturação, de modo que o sólido marcado, obtido no final da preparação, tivesse uma atividade específica de aproximadamente 200.000 contagens por minuto por miligrama de cromo. Dois métodos foram utilizados para a dopagem do CrO₃. Para os experimentos com o sistema CrO₃/ácido perclórico, adicionou-se HClO₄ 70% à solução $^{51}\text{Cr(VI)}$ -CrO₃

em quantidade suficiente para que houvesse precipitação quantitativa do CrO_3 . A mistura foi resfriada a 0°C e agitada por alguns minutos para se obter um equilíbrio entre a solução saturada ($\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) de CrO_3 e os cristais de CrO_3 marcado com ^{51}Cr . Em seguida, os cristais foram separados em filtro de fibra de vidro e lavados com HClO_4 70% frio. Para os demais sistemas (CrO_3/HCl e $\text{CrO}_3/\text{HNO}_3$), o $^{51}\text{CrO}_3$ foi obtido pela secagem da solução $^{51}\text{Cr(VI)-CrO}_3$ em H_2O , com leve aquecimento sob vácuo.



(a)



(b)

Figura 4.1: Espectro gama do ^{51}Cr (lote 1). (a) espectro obtido no espectrômetro multicanal, (b) espectro obtido no espectrômetro monocanal (Sistema 2).

4.4. Medidas de Radioatividade

4.4.1. Espectrômetros de Raios Gama

Os raios gama (γ) são fótons de alta energia emitidos por núcleos de átomos radioativos durante seus decaimentos, sendo suas energias características dos radioisótopos que os emitem.

Um excelente instrumento para se contar as radiações γ é o espectrômetro de cintilação sólido, ilustrado pelo diagrama de blocos da Figura 4.2, que pode ser usado tanto para análises qualitativas, quando se mede a energia do raio γ emitido, quanto para análises quantitativas, quando se mede a intensidade da radioatividade do emissor γ , isto é, a frequência de contagem (dada em contagens por unidade de tempo), proporcional à quantidade (número de núcleos) do radioisótopo emissor.

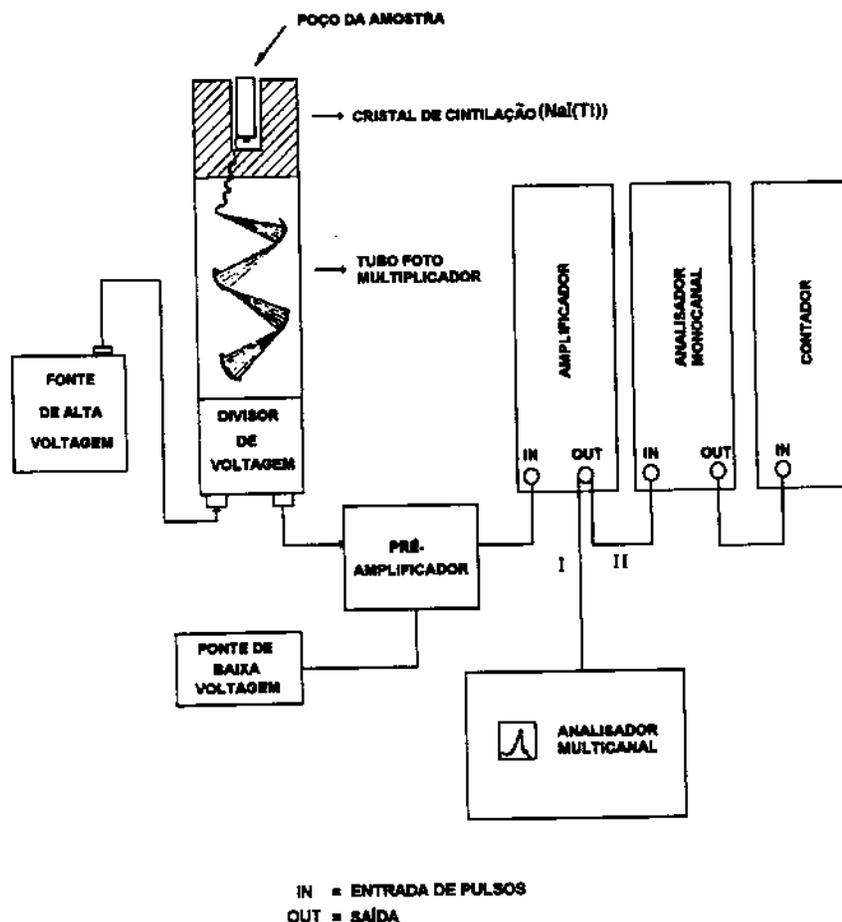


Figura 4.2: Diagrama de blocos de um sistema de contagem de raios gama (Espectrômetro de cintilação sólido).

Os cintiladores, que apresentam alta eficiência para a detecção da radiação gama, são, em nosso caso, monocristais de NaI dopados com Tl, revestidos com um cilindro metálico (aço inoxidável) e do tipo poço (convenientes para a contagem de tubos de ensaio). Estes cristais transformam uma fração da energia da radiação gama em fótons de luz visível. O número de fótons produzidos é diretamente proporcional à energia da radiação gama absorvida pelo cristal. Os fótons, por sua vez, são transformados em elétrons, que são acelerados e multiplicados em um tubo fotomultiplicador.

A corrente de elétrons gerada dá origem a um pulso elétrico, que entra no pré-amplificador e posteriormente no amplificador, mudando de forma e tamanho. Contando os pulsos que passam por uma "fenda de energia" ou "janela de contagem" no analisador, obtém-se o espectro gama para uma dada amostra.

Existem dois tipos de analisador: o monocanal e o multicanal. No analisador monocanal, o qual trabalha somente em uma região do espectro a cada medida, a "janela de contagem" é previamente selecionada e os resultados são obtidos pela contagem dos pulsos desta região particular. Assim, para se obter um espectro gama por meio de espectrômetro de cintilação monocanal, é necessário selecionar uma série de "janelas de contagem", isto é, dividir a faixa espectral global do instrumento e então determinar a intensidade de pulsos (contagens por unidade de tempo) para cada intervalo de energia. É bastante adequado para medidas quantitativas, após a determinação de uma "janela de contagem" conveniente para as contagens de um determinado radionuclídeo. Por outro lado, o analisador multicanal monitora simultaneamente toda a faixa espectral, ou seja, obtém-se os valores de contagem para todas "janelas" ao mesmo tempo, o que permite uma determinação rápida tanto em termos quantitativos como qualitativos.

Neste trabalho, utilizaram-se três espectrômetros de cintilação sólida: dois com analisadores monocanal e um com analisador multicanal.

O espectrômetro multicanal, que foi utilizado apenas para a determinação da pureza radionuclídica do ^{51}Cr (veja seção 4.2.1.), é composto dos seguintes módulos:

a) detector de cintilação sólido de NaI(Tl), 3" x 3", plano, com blindagem de chumbo;

- b) fonte de alta voltagem EG&G Ortec - Modelo 478;
- c) pré-amplificador EG&G Ortec - Modelo 113;
- d) amplificador linear EG&G Ortec - Modelo 572;
- e) analisador multicanal EG&G Ortec - Modelo 918, interfaciado com
- f) microcomputador PC AT 486 DLC40 com software para aquisição e tratamento de dados Maestro II e
- g) BIN e fonte de eletricidade Hewlett Packard - Modelo HP 5580B NIM

Os espectrômetros monocanal, utilizados para todas as quantificações de ^{51}Cr , foram chamados arbitrariamente de SISTEMA 1 e SISTEMA 2. Os sistemas têm características similares e são compostos dos seguintes módulos:

- a) detector de cintilação sólido de NaI(Tl), 2"x2", tipo poço, Bicron - Modelo MW 2/2, com blindagem de chumbo;
- b) fonte de alta voltagem EG&G Ortec - Modelo 456;
- c) pré amplificador EG&G Ortec - Modelo 113;
- d) amplificador linear EG&G Ortec - Modelo 570;
- e) analisador monocanal Hewlett Packard - Modelo 5583A
- f) Relógio e Contador Digital EG&G Ortec - Modelos 776 (Sist.1) e 871 (Sist. 2);
- g) BIN e fonte de eletricidade Brasele Eletrônica - Modelo SE13-12 (Sist.1) e Hewlett Packard - Modelo HP 5580B NIM (Sist.2)

4.4.2. Escolha dos parâmetros de contagem dos espectrômetros monocanal

Para a escolha dos parâmetros de contagem dos sistemas monocanal, foram obtidos espectros gama de uma amostra padrão de ^{51}Cr , através dos analisadores monocanal. Baseando-se nestes espectros (como o da Figura 4.1b), escolheram-se as "janelas de contagem" para ambos os sistemas. As condições ideais dos sistemas monocanal para as medidas de radioatividade do ^{51}Cr , que foram utilizadas neste trabalho, estão mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros de uso dos espectrômetros monocanal.

Parâmetros do aparelho	Valores estabelecidos
Fonte de alta voltagem	950 V (Sist.1) e 720 V (Sist.2)
Ganhos do amplificador	0,9 (gain) e 200 (coarse gain)
"Shaping Time"	0,5 μ s
Nível inferior da janela	4,00 V (Sist.1) e 3,60 V (Sist.2)
Nível superior da janela	5,40 V (Sist.1) e 5,10 V (Sist.2)

O tempo de contagem foi determinado pela atividade das amostras, de modo que os erros relacionados às contagens fossem mínimos. Para cada contagem foi descontado o ruído de fundo (background).

4.5. Métodos Analíticos

4.5.1. Determinação dos Conteúdos de Cr(VI) e Cr(III) pelo Método da Precipitação de Cr(VI) como $PbCrO_4$

Foram retiradas alíquotas de 0,1 a 2 mL das soluções a serem determinadas e colocadas em tubos de ensaio limpos. A cada um dos tubos foram adicionados solução de carregador de Cr_{III} ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH $\sim 0,5$) e solução de carregador de Cr(VI) (dicromato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), de modo que se tivesse Cr(VI) suficiente para a precipitação e que o pH no momento da precipitação fosse por volta de 0,5 [81]. Adicionou-se então 1 mL de solução de nitrato de chumbo saturada (precipitante) e, após alguns minutos, os tubos (A) foram centrifugados a 3000 rpm por 4 minutos. Em seguida, os sobrenadantes foram transferidos para novos tubos de ensaio (B) limpos.

Os precipitados amarelos de $PbCrO_4$ foram lavados (2 x 1 mL) com solução de nitrato de chumbo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (os tubos com o precipitado e a solução de lavagem eram agitados e então centrifugados por mais 4 min) e as soluções resultantes da lavagem adicionadas aos tubos (B) com os respectivos

sobrenadantes. Os precipitados (nos tubos A) foram então dissolvidos pela adição de 1 mL de HNO₃ concentrado e 1 mL de H₂O₂ 30%. Todos os volumes foram igualados pela adição de água desionizada e os tubos contados no sistema monocanal (seção 4.4.).

O teor de ⁵¹Cr(VI) é dado por :

$$\% \text{ Cr(VI)} = [\text{cpm tubo A} / (\text{cpm tubo A} + \text{cpm tubo B})] \times 100$$

onde cpm são os valores de atividade em contagens por minuto, já descontado o background.

4.5.2. Determinação de Espécies de Cromo por Cromatografia de Troca Iônica em Coluna Aberta

4.5.2.1. Cromatografia de Troca Catiônica

4.5.2.1.1. Preparação das Colunas

As colunas de troca catiônica foram preparadas, após pré-tratamento da resina [99], da seguinte maneira: 0,5 mL de resina de troca catiônica Bio-Rad AG50W-X8, partículas de 100 a 200 mesh (250-106 μm), na forma Na⁺, foram tomados com o auxílio de um pipetador plástico e acondicionados em uma coluna de vidro (150 x 5 mm) com torneira de PTFE e filtro de polietileno [165] (Figura 4.3). A coluna foi tratada, antes de cada análise, com a passagem de 10 mL de água deionizada, 0,5 mL de Na₂Cr₂O₇ 0,2 mol L⁻¹, 6 mL de HClO₄ 0,01 mol L⁻¹ e, por fim, mais 12 mL de água deionizada (este tratamento tem como objetivo a eliminação de possíveis impurezas redutoras na resina).

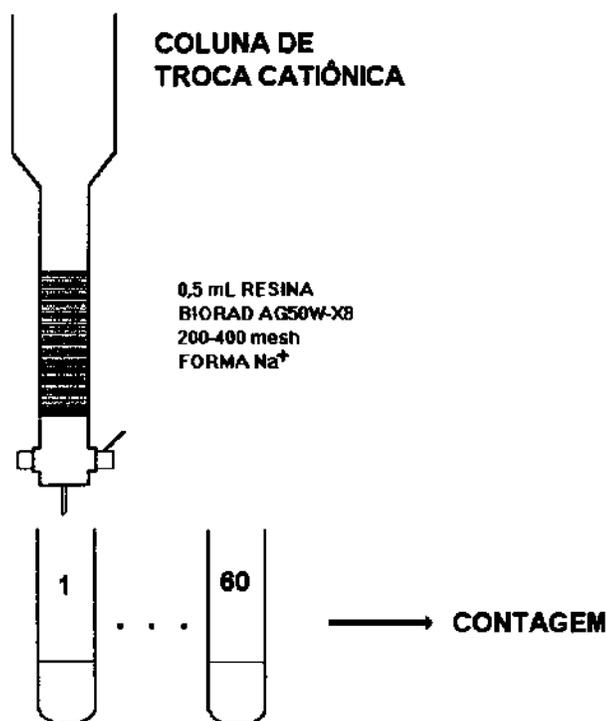


Figura 4.3: Coluna de vidro, desenvolvida por Collins e de Andrade [165], usada na cromatografia de troca iônica a baixa pressão.

4.5.2.1.2. Eluição cromatográfica

A eluição foi feita em etapas, utilizando-se a sequência de eluentes mostrada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Eluentes e espécies eluídas correspondentes em cromatografia de troca cationica em coluna aberta.

Eluente	Volume (mL)	Espécies Eluídas
HClO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	12	aniônicas e/ou neutras
HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	20	[Cr(H ₂ O) ₄ X ₂] ¹⁺
HClO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	20	[Cr(H ₂ O) ₅ X] ²⁺
Ca(ClO ₄) ₂ 0,25 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	24	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ (monômero)
Ca(ClO ₄) ₂ 0,5 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	20	[Cr ₂ (OH) ₂] ⁴⁺ (dímero)
Ca(ClO ₄) ₂ 1,0 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,01 mol L ⁻¹	20	[Cr ₃ (OH) ₄] ⁵⁺ (trímero)
Resina	R	polímeros maiores (mais de 3 átomos de cromo)

O eluído foi coletado em tubos de ensaio (40 gotas ou ≈ 2 mL em cada tubo) com o auxílio de um coletor de frações (ISCO 328). Terminada a eluição, a resina foi retirada da coluna, transferida para um tubo de ensaio para a estimativa da quantidade de espécies poliméricas (com mais de três átomos) de cromo(III). Os tubos com as frações eluídas e a resina foram contados em sequência.

4.5.2.2. Cromatografia de Troca Aniônica

As colunas de troca aniônica foram preparadas de forma similar, com a resina Bio Rad AG1-X8, forma Cl^- , 200–400 mesh (106–45 μm), já pré-tratada [12]. A eluição foi realizada pela passagem de 8 mL de HClO_4 0,01 mol L^{-1} e 12 mL de água desionizada.

Também neste caso, o eluído foi coletado em tubos de ensaio (40 gotas ou ≈ 2 mL em cada tubo) com o auxílio de um coletor de frações. Os tubos com as frações eluídas e a resina foram contados em sequência.

4.5.3. Determinação de Espécies de Cromo por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

4.5.3.1. CLAE de Troca Catiônica

O cromatógrafo, esquematizado na Figura 4.4, é composto de uma bomba de alta pressão Milton Roy modelo 709 com atenuador de pulsos, seletor de solventes Rheodyne 5012 e válvula injetora Rheodyne 7010 com “Loop Filler Port” 7011. O amostrador utilizado foi de 613 μL . Todos os tubos e conexões foram de PEEK™, exceto os tubos que ligaram a bomba ao atenuador de pulsos, que foram de aço inoxidável.

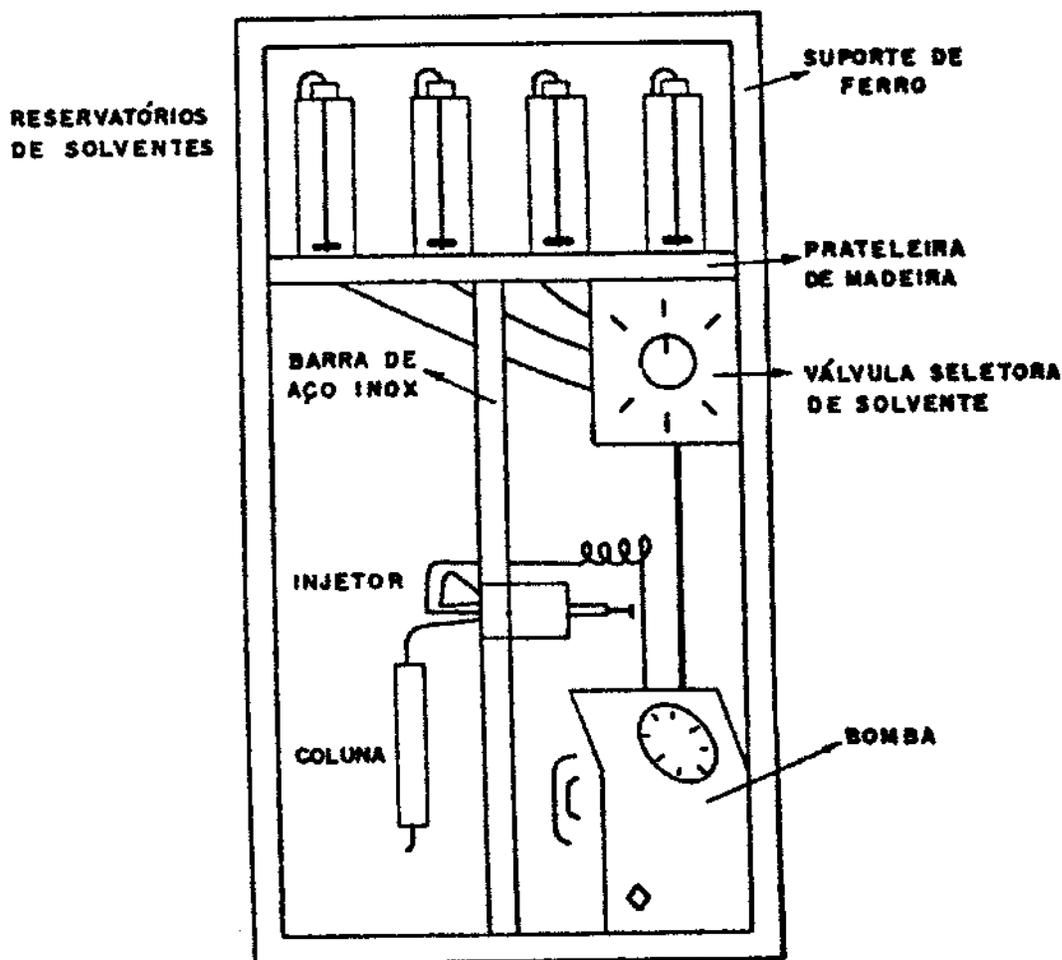


Figura 4.4: Esquema do equipamento utilizado nas análises por CLAE de troca catiônica.

Utilizou-se uma coluna de aço inox, com 120 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno, recheada com Partisil SCX 10 μm (trocador catiônico) no Laboratório de Cromatografia e Radioquímica do Instituto de Química da UNICAMP [12,13]. Antes da análise a coluna foi acondicionada pela passagem de HClO_4 0,01 mol L^{-1} durante 10 minutos (a 1,2 mL/min).

A sequência de eluição e o volume dos eluentes são mostrados na Tabela 4.4., sendo a vazão sempre mantida em 1,2 mL/min (pressão \approx 3,5 MPa). Os eluatos foram recolhidos em tubos, utilizando-se um coletor de frações, para posterior contagem radiométrica.

Após a eluição a coluna foi "lavada" pela passagem de HClO_4 1 mol L^{-1} durante 10 minutos (a 1,2 mL/min).

Tabela 4.4.: Eluentes e espécies eluídas correspondentes em CLAE de troca catiônica.

Eluente	Volume (mL)	Espécies Eluídas
HClO ₄ 0.01 mol L ⁻¹	12	aniônicas e/ou neutras
HClO ₄ 0.1 mol L ⁻¹	20	[Cr(H ₂ O) ₄ X ₂] ¹⁺ e [Cr(H ₂ O) ₅ X] ²⁺ (dois picos separados)
HClO ₄ 1.0 mol L ⁻¹	20	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ (monômero)

4.5.3.2. Cromatografia de Pares Iônicos

O equipamento utilizado foi composto de duas bombas de alta pressão (Waters Mod. 510) acopladas a um controlador de gradiente, injetor (Rheodyne Mod. 9125) e detector UV/VIS de arranjo de diodos (Waters Mod. 991 PDA) acoplado a um computador PC AT 386. Utilizou-se uma coluna comercial Spherisorb S5 ODS 2 (fase reversa C-18, partículas de 5 µm), de aço inox, com diâmetro interno de 4,6 mm e comprimento de 250 mm. Entre o injetor e a coluna propriamente dita, foi acoplada, como proteção a esta, uma "coluna guarda" (4,6 x 5 mm) contendo a mesma fase estacionária da coluna.

Antes das injeções as colunas foram sempre acondicionadas pela passagem de fase móvel à vazão de 0,1 mL min⁻¹ durante cerca de 30 minutos, tempo necessário também para a estabilização do módulo de detecção (PDA) do equipamento.

4.5.3.2.1. Testes de Eficiência da Coluna Spherisorb S5 ODS 2

Estes testes tiveram a finalidade de avaliar a eficiência e reprodutibilidade da coluna, antes desta ser utilizada para a separação das espécies de cromo por cromatografia de pares iônicos. Para isto, fizeram-se injeções de 10 µL de uma amostra padrão de acetona, benzonitrila, benzeno, tolueno e naftaleno. A fase móvel foi composta de metanol/água (80/20, v/v) e a vazão foi mantida sempre em 1,0 mL/min. A pressão ficou estável em 12 MPa durante os testes. Um cromatograma típico é mostrado na Figura 4.5.

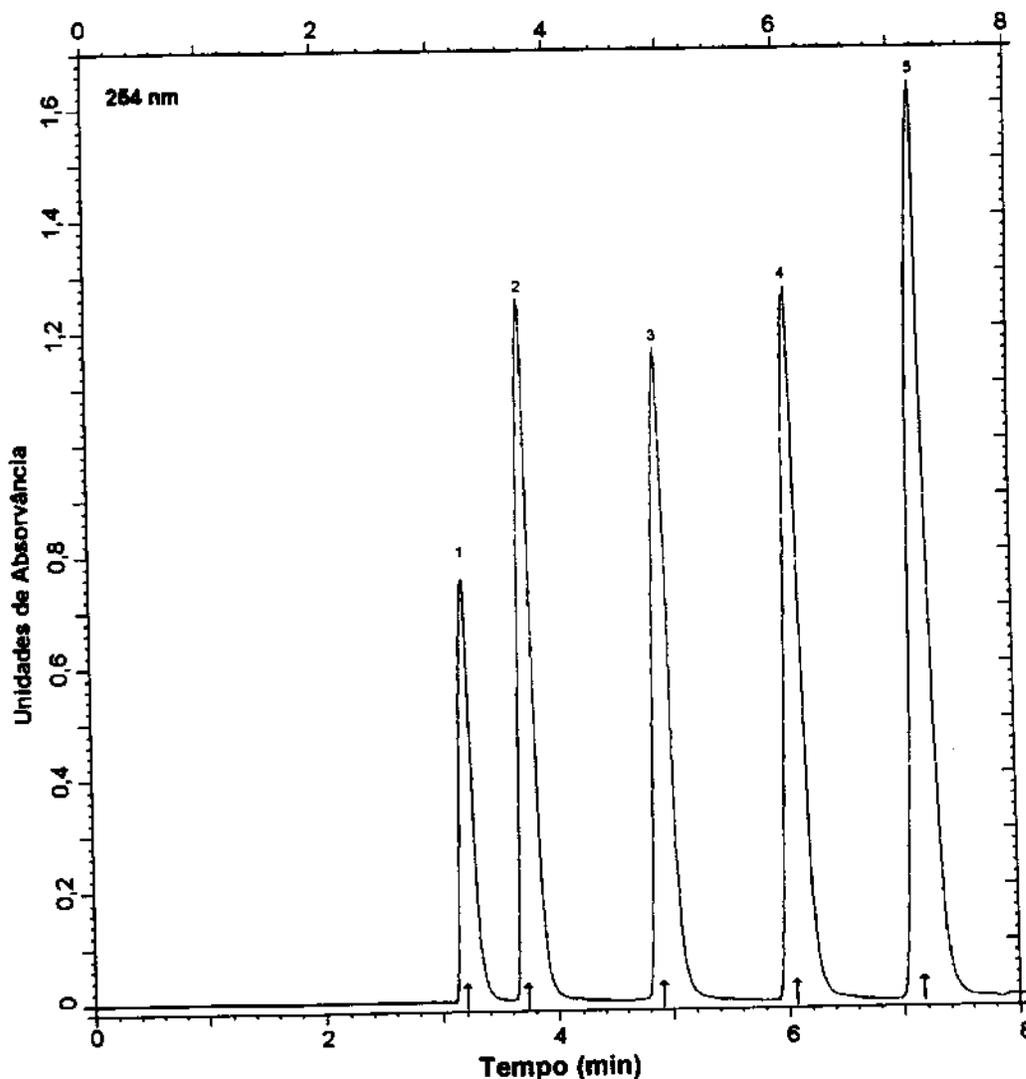


Figura 4.5. Cromatograma típico obtido nos testes da coluna Spherisorb S5 ODS2. Condições cromatográficas: fase móvel - metanol/água (80/20, v/v); vazão = 1,0 mL/min; volume de amostra = 10 μ L; detecção - UV, 254 nm.

Os cálculos de eficiência forneceram (para o pico mais retido, naftaleno) os seguintes resultados: 47.000 ± 1300 pratos/m, para cálculos a partir dos valores do integrador ($n = 2\pi (t_R h/A)^2$), e 55.900 ± 700 pratos/m, para cálculos a partir dos valores de largura à meia-altura do pico ($n = 5,54 (t_R/w_h)^2$), tomados manualmente, onde t_R é o tempo de retenção do pico, h é a altura do pico, A a sua área e w_h a largura a meia altura. A coluna foi reavaliada após 1 ano de uso, mostrando resultados com boas reprodutibilidade e resolução. Nestas análises, a pressão permaneceu praticamente constante em 1.950 psi e os cálculos de eficiência forneceram os seguintes resultados: 40.600 pratos/m, para cálculos a

partir dos valores do integrador, e 42.500 pratos/m, para cálculos a partir dos valores de largura à meia-altura do pico. Estes valores são 13,6% menores que aqueles obtidos nos testes anteriores, mostrando que a coluna é lentamente afetada pelas injeções de espécies de cromo em variados meios.

4.5.3.2.2. Especificação de Cromo

As tentativas de separação de espécies de cromo por esta técnica utilizaram o método descrito por Fassel e colaboradores [131]. O agente de pareamento iônico escolhido foi o n-pentanosulfonato de sódio (PIC B-5) em concentração igual a $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na fase móvel (metanol/água, 20/80 v/v) e a fase estacionária foi C-18 (coluna Spherisorb S5 ODS2). Utilizou-se apenas uma bomba de alta pressão impulsionando a fase móvel já pronta e desgaseificada, para evitar a formação de bolhas.

Como a capacidade da cela do detector é de 8 μL , calculou-se (a partir dos espectros UV/VIS de compostos de Cr(VI) e Cr(III)) que as concentrações mais apropriadas para a obtenção de cromatogramas, com injeções de 10 μL , foram de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, para Cr(VI), e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, para Cr(III).

Foram feitas injeções de soluções aquosas de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, CrCl_3 e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de misturas de Cr(III)/Cr(VI) e das soluções envelhecidas de cloreto e nitrato de cromo(III). As condições de análise foram variadas, realizando-se testes de mudança da composição da fase móvel, da vazão e do volume de injeção. Em alguns casos, foram obtidos os espectros correspondentes aos picos observados, para uma possível identificação da espécie eluída.

Foram também realizados alguns experimentos com amostras provenientes de sistemas constituídos de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ de alta atividade específica ($[\text{Cr}(\text{VI})] \approx 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e um ácido concentrado (HCl 37% ou HClO_4 70% ou HF 40%). Neste caso, utilizaram-se, simultaneamente, detecções por espectrofotometria (em linha) e radiometria (com coleção de frações de 2 mL). As amostras foram preparadas diluindo-se alíquotas de 10 μL dos sistemas mencionados em 2 mL de água desionizada. O volume de injeção foi de 613 μL e a vazão de 1 mL min^{-1} .

4.6. Estudos da Redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em Ácidos Minerais por Cromatografia de Troca Iônica

4.6.1. Estudos dos Sistemas $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido Concentrado

A um frasco reacional tipo micro-Fernbach foram adicionados 1,0 mL de ácido concentrado (HCl ou HClO_4 ou HF ou $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ou H_2SO_4 ou HNO_3) e 50 - 100 μL de $^{51}\text{Cr(VI)}$ de alta atividade específica (diretamente do lote obtido da Amersham). A concentração inicial de Cr(VI) nestas soluções variou de 1×10^{-5} a $2,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O sistema foi homogeneizado e mantido em repouso por 60 minutos à temperatura ambiente (entre 19,6 e 20,6°C), exceto para a análise do sistema Cr(VI)- HClO_4 por cromatografia em coluna aberta, na qual o tempo de repouso foi de 25 minutos. Após este período, tomaram-se alíquotas de 10 μL do sistema, as quais foram analisadas imediatamente ou diluídas com 2 mL de água e deixadas em repouso para posterior análise ("soluções de hidrólise"). Na análise por cromatografia em coluna aberta, as alíquotas concentradas foram adicionadas diretamente no reservatório da coluna contendo 4 mL de água acima do nível da resina. Para CLAE, as alíquotas foram diluídas até 2 mL e injetadas (613 μL) imediatamente após a diluição. Este procedimento de diluição da amostra é necessário devido à alta acidez das mesmas (11-20 mol L^{-1}). A concentração hidrogeniônica da amostra diluída deve necessariamente ser menor que 0,1 mol L^{-1} (concentração do segundo eluente) ao entrar em contato com a resina. Isto acarreta no grande volume (613 μl) que deve ser injetado na análise por CLAE.

4.6.1.1. Estudos de Aquação

Os produtos iniciais da redução de Cr(VI) em ácidos indicam a presença de espécies aniônicas ou neutras, espécies 1+, 2+, 3+ e espécies poliméricas. Para uma investigação posterior da estabilidade destas espécies, alíquotas dos sistemas foram diluídas com água e analisadas após tempos de estocagem definidos ("soluções de aquação").

4.6.2. Estudo de Sistemas $^{51}\text{CrO}_3$ - Ácido

4.6.2.1. Sistema $^{51}\text{CrO}_3$ - HClO_4 70%

Um sistema consistindo de $^{51}\text{CrO}_3$ sólido e HClO_4 70% foi mantido sob agitação magnética por 12 horas, sendo separadas então, por filtração, as fases sólida e líquida. Da fase líquida retirou-se uma alíquota de 100 μL , que foi diluída em 5 mL de água tridestilada e levada a uma coluna recheada com resina de troca catiônica, já pré-tratada. Procedeu-se então a eluição da alíquota pelos passos descritos na seção 4.5.2.1.

4.6.2.2. Sistemas $^{51}\text{CrO}_3$ - HCl e $^{51}\text{CrO}_3$ - HNO_3

Um sistema consistindo de $^{51}\text{CrO}_3$ sólido e ácido concentrado (HCl 37% ou HNO_3 65%) foi mantido sob agitação magnética por 6 horas, sendo tomadas alíquotas de 100 μL do sobrenadante após períodos de tempo determinados. Estas alíquotas foram então diluídas em 5 mL de água tridestilada e levadas à colunas de troca catiônica, já pré-tratadas. Procedeu-se então a eluição da alíquota pelos passos descritos na seção 4.5.2.1.

4.7. Aplicação de Métodos Quimiométricos a Dados Cinéticos Obtidos por Espectrofotometria UV/Visível

4.7.1. Estudo da Reação entre Cr(VI) e HCl

Foram estudadas as variações espectrais de 4 soluções aquosas de cromo(VI) em HCl , descritas na tabela 4.5., desde 1 minuto até 35 dias após a preparação das soluções.

As soluções, uma vez preparadas em balões volumétricos de 10 mL, eram transferidas imediatamente para cubetas de quartzo com tampa rosqueada de 1,00 cm de caminho ótico. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro de arranjo de diodos UV/VIS HP8452A, acoplado a um microcomputador PC-AT486, na faixa entre 190 a 820 nm (resolução de 2 nm, tempo de integração 1,0 s), utilizando-se a água como "branco". O tempo decorrido entre a

preparação das soluções e a primeira medida espectral nunca ultrapassou dois minutos. Durante os primeiros 10 minutos foram registrados espectros em intervalos regulares de 60 segundos e, após isto, durante duas horas, os registros passaram a ser de 300 segundos. Outros espectros foram obtidos após intervalos de tempo mais esparsos até 35 dias.

Tabela 4.5.: Concentrações de Cr(VI) e HCl utilizadas no estudo espectrofotométrico.

Solução	[Cr(VI)] (mol/L)	[HCl] (mol/L)
A	$1,0 \times 10^{-3}$	6,0
B	$5,0 \times 10^{-4}$	3,0
C	$1,0 \times 10^{-4}$	3,0
D	$5,0 \times 10^{-5}$	6,0

Os experimentos foram conduzidos a 30°C, sendo utilizado para termostatização um banho Ética - Modelo 520, com circulador, acoplado a um suporte de cubetas (modelo HP 89075C) com camisa de aquecimento e sistema de agitação (todas as cubetas tinham um magneto revestido de PTFE apropriado para este tipo de sistema).

Os dados obtidos, espectros de absorção UV/VIS de soluções aquosas de Cr(VI) em ácido clorídrico, foram submetidos a tratamentos cinéticos e quimiométricos. Para o tratamento cinético foi utilizado um programa da HP para cálculos cinéticos (MCKINET).

O tratamento quimiométrico, que permitiu a estimativa do número e da concentração relativa das espécies presentes no sistema e a obtenção dos seus espectros puros, foi realizado pela aplicação do método de análise de fatores do modo Q de Imbrie, seguido pelas rotações varimax e projeção oblíqua de Imbrie, combinado com o método da matriz K [38] aos dados obtidos na investigação da mudança espectral das soluções clorídricas de cromo (VI) com o tempo. Para este tratamento quimiométrico, foram utilizadas as regiões dos espectros entre 190 e 748 nm, em 280 comprimentos de onda igualmente espaçados.

Todos os programas de análise quimiométrica utilizados neste trabalho foram desenvolvidos pela Prof^a Dr^a. Ieda Spacino Scarmínio (UEL) em linguagem FORTRAN 77. O primeiro programa, chamado aqui de "MARC", foi usado para construir os conjuntos de dados a partir dos espectros, com o máximo de 20 amostras (espectros obtidos nos tempos de amostragem) e 280 variáveis (absorvâncias obtidas para cada λ do espectro). Como tem-se muito mais de 20 pontos de amostragem, escolheram-se os 20 espectros mais representativos, que foram obtidos durante o acompanhamento cinético da reação, para servirem como amostras. A análise de fatores do modo Q de Imbrie foi feita através dos programas "FAT" e "ROTACAO". O programa "NORMA" foi utilizado para normalizar os resultados obtidos na saída do programa "ROTACAO"; esta análise fornece a composição de cada amostra de acordo com o número de fatores. Além disso, o "ROTACAO" fornece os valores de comunalidade das amostras e a proporção de variância explicada para cada fator (que no caso seria correspondente a uma espécie presente no sistema). Estes valores são importantes para a definição do número de espécies que podem estar presentes no sistema. Para o método da matriz K foi usado o programa "MATRIZK", que trata os dados obtidos na análise do tipo Q. Os espectros dos componentes puros foram visualizados no Origin™, a partir do arquivo "work05.dat", gerado pelo "MATRIZK".

4.7.2. Estudo da Aquação de Cloreto de Cromo(III)

Foram estudadas, durante 60 horas, as variações espectrais de quatro soluções aquosas de cloreto de cromo(III), preparadas a partir do sal verde-escuro $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As concentrações variaram de 0,5 a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e as medidas foram feitas de maneira similar à já descrita na seção 4.7.1., na faixa entre 190 a 820 nm. Aos dados obtidos foram aplicados os dois tipos de programas quimiométricos já citados.

Neste tratamento quimiométrico, foram utilizadas as regiões dos espectros entre 190 e 748 nm, em 280 comprimentos de onda igualmente espaçados, ou as regiões entre 270 e 810 nm, em 270 comprimentos de onda igualmente espaçados.

4.7.3. Estudo da Redução de Cr(VI) a Cr(III) por Metanol em Ácido Clorídrico

A redução do Cr(VI) foi acompanhada numa reação entre $K_2Cr_2O_7$ ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), CH_3OH ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e HCl ($0,5$; $1,0$; $1,5$ e $2,0 \text{ mol L}^{-1}$). A reação foi acompanhada espectrofotometricamente a 20°C , sendo tomados espectros em intervalos de 300s de 60 até 7200s. Os dados foram tratados pelo método das velocidades iniciais através do programa MCKINET®.

A separação das espécies de cromo formadas foi realizada por CLAE de troca catiônica com detecção radiométrica.

4.8. Estudo da Reação entre Cr(VI) e $HClO_4$ por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Com o auxílio de uma seringa de vidro com “agulha” de PTFE, misturaram-se, em um tubo de quartzo para RPE, $70 \mu\text{L}$ de uma solução de CrO_3 $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $70 \mu\text{L}$ de $HClO_4$ 70%. Após 7 minutos a 20°C , a solução foi congelada em nitrogênio líquido (77 K) e submetida a análise por RPE entre 750 e 5750 Gauss.

Foi utilizado um equipamento Varian E-109, do Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo, operando nas seguintes condições: amplitude de modulação do campo, 4,00 G; ganho, 1×10^4 ; potência de microondas, 120 mW; frequência de microondas, 9,153 GHz.

CAPÍTULO V

RESULTADOS

5.1. Avaliação dos Métodos Cromatográficos de Análise

5.1.1. Cromatografia de Troca Catiônica - Comparação entre os Resultados obtidos por CLAE e por Cromatografia em Coluna Aberta

Uma das primeiras preocupações deste trabalho foi a de procurar alternativas para os procedimentos de troca iônica em coluna aberta, já bem conhecidos (veja seção 2.3.2.2.), a fim de se diminuir o tempo e melhorar a qualidade das análises. Além disso, não existia na literatura, até então, um procedimento de alta eficiência, com detecção radiométrica, para a separação e detecção das espécies em estudo.

Pensou-se então no uso de sistemas cromatográficos de alta pressão com colunas recheadas com fase estacionária de troca catiônica suportada em sílica, já que a maioria das espécies de interesse eram catiônicas. Para se avaliar o desempenho deste novo procedimento, foram realizados vários experimentos com amostras similares tanto por cromatografia de troca catiônica em coluna aberta, quanto por CLAE de troca catiônica.

Nesta seção, alguns dos cromatogramas obtidos durante o trabalho, e que serão discutidos com maior profundidade nas seções a seguir, servirão de exemplos para se mostrar o que foi feito na busca de um método de separação de maior eficiência e praticidade.

Separações típicas por cromatografia em coluna aberta de espécies de Cr(VI) e Cr(III) marcadas com ^{51}Cr são mostradas nas Figuras 5.1 e 5.2. A sequência de eluição é indicada na Tabela 5.1, juntamente com as identificações dos eluentes e dos picos mostradas nas Figuras. As espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ observadas foram geradas pela redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em uma solução ácida (veja seção 4.6).

Tabela 5.1: Eluentes e espécies eluídas correspondentes na cromatografia de troca catiônica em coluna aberta.

Eluente	ID*	Volume (mL)	Espécie Eluída	ID*
HClO_4 0,01 mol L ⁻¹	A	12	aniônicas e/ou neutras	1
HClO_4 0,1 mol L ⁻¹	B	20	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{1+}$	2
HClO_4 1,0 mol L ⁻¹	C	20	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$	3
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 0,25 mol L ⁻¹ em HClO_4 0,01 mol L ⁻¹	D	24	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (monômero)	4
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 0,5 mol L ⁻¹ em HClO_4 0,01 mol L ⁻¹	E	20**	$[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ (dímero)	5
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 1,0 mol L ⁻¹ em HClO_4 0,01 mol L ⁻¹	F	20**	$[\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$ (trímero)	6
Resina			polímeros maiores	R

* Identificação - como usado nas Figuras

** em várias das análises este volume foi diminuído para 10 mL

X = ânion monovalente

A Figura 5.1 mostra os produtos formados quando $^{51}\text{CrO}_3$ sólido é adicionado a HNO_3 65% e estocado por 6 horas. O pico eluído com HClO_4 0,01 mol L⁻¹ (eluente A) consiste de $^{51}\text{Cr(VI)}$, enquanto o pico 4 corresponde ao $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, ambos identificados por comparação de seus comportamentos de eluição com amostras autênticas, não radioativas [12,146]. Apenas pequenas quantidades de radioatividade aparecem na fração eluída com o eluente B, enquanto uma porção significativa (pico 3) é deslocada pelo eluente C. Estes

picos foram identificados como complexos Cr(III)-nitrato por analogia com a sequência de eluição dos complexos Cr(III)-cloreto [107,166] e Cr(III)-tiocianato [167], já bem conhecidos .

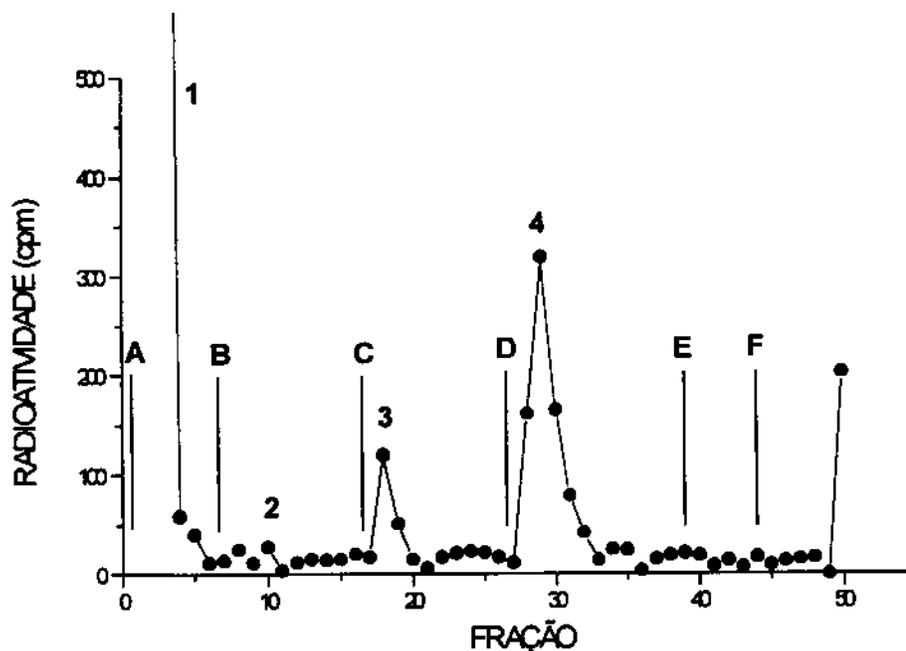


Figura 5.1: Cromatograma de troca catiônica em coluna aberta de ⁵¹Cr(VI) e vários produtos de ⁵¹Cr(III), da reação de ⁵¹CrO₃ em HNO₃ 65%. 0,5 mL de resina AG50Wx8, 200-400 mesh, forma Na⁺, em uma coluna de 5 mm de diâmetro interno. Detecção radiométrica em frações de 2 mL. Identificações dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

No caso dos produtos de reação de HCl 37% com ⁵¹Cr(VI) 10⁻² mol L⁻¹ (Figura 5.2), 60% da radioatividade elui com o primeiro eluato, com menores quantidades aparecendo nas frações subsequentes. Como indicado na Tabela 5.1, o primeiro eluente (HClO₄ 0,01 mol L⁻¹) desloca espécies aniônicas e/ou neutras da coluna de troca catiônica, usada na forma Na⁺ para prevenir a possível redução de traços de Cr(VI) pela forma H⁺ [99]. Para verificar se o eluato é aniônico ou neutro, este eluato, ou as frações individuais coletadas, foram passadas através de uma segunda coluna contendo resina de troca aniônica (forma Cl⁻). As espécies aniônicas são retidas, enquanto as espécies neutras são eluídas por HClO₄ 0,01 mol L⁻¹. Quando o primeiro eluato da reação

de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e HCl é assim analisado, toda a radioatividade também elui da coluna de troca aniônica, indicando que a espécie em questão é neutra, provavelmente $\text{Cr(H}_2\text{O)}_3\text{Cl}_3$. Além disso, quando a mistura dos produtos da reação é estocada em HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, a composição da mistura muda lentamente (veja seção 5.2.1.), indicando a aquação dos complexos Cr(III)-cloreto. Cromatogramas e reações de aquação similares são vistos com os produtos da reação entre HF 40% ou HCl 37% com $^{51}\text{Cr(VI)}$ $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, assim como quando $\text{Cr(H}_2\text{O)}_4\text{Cl}_2^+$ é dissolvido em água desionizada para produzir uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

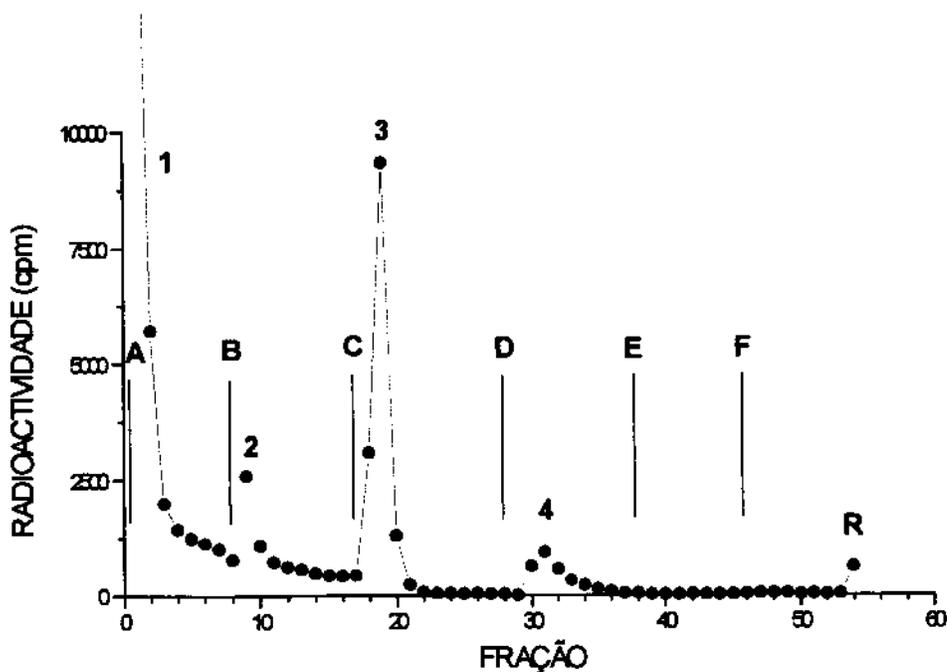


Figura 5.2: Cromatograma de troca catiônica em coluna aberta de produtos de $^{51}\text{Cr(III)}$ da reação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em HCl 37% (15 min). 0,5 mL de resina AG50Wx8, 100-200 mesh, forma Na^+ , em uma coluna de 5 mm de diâmetro interno. Detecção radiométrica em frações de 2 mL. Identificações dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

Quando $^{51}\text{Cr(VI)}$ $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ reage com H_2SO_4 98%, uma quantidade significativa elui da coluna de troca catiônica com o primeiro eluente, mas é retida pela coluna de troca aniônica. Entretanto, este produto é identificado como $\text{Cr(H}_2\text{O)}_2(\text{SO}_4)_2^-$, e não como Cr(VI), desde que o processo de aquação subsequente produz, primeiramente, uma porção significativa de radioatividade eluindo como uma espécie +1, $[\text{Cr(SO}_4)(\text{H}_2\text{O)}_4]^+$, e, após 4 dias, a espécie $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$.

Separações típicas por CLAE de espécies de Cr(VI) e Cr(III) são mostradas nas Figuras 5.3 e 5.4. A sequência de eluição é indicada na Tabela 5.2. A Figura 5.3 mostra a separação por CLAE de troca catiônica de complexos de Cr(III) formados quando $^{51}\text{Cr(VI)} 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ reage com HCl 37%. Estudos de aquação indicam que o pico 1, eluído com $\text{HClO}_4 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, contém a espécie $\text{Cr(H}_2\text{O)}_3\text{Cl}_3$, e não contém espécies aniônicas de Cr(VI) ou de Cr(III). Os dois picos eluídos com $\text{HClO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (picos 2 e 3) correspondem, por comparação de seus conteúdos de radioatividade com aqueles de uma separação da mesma solução por troca catiônica em coluna aberta, a $\text{Cr(H}_2\text{O)}_4\text{Cl}_2^+$ e $\text{Cr(H}_2\text{O)}_5\text{Cl}^{2+}$, enquanto uma comparação similar identifica o pico 4, eluído com $\text{HClO}_4 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, como $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$, fato confirmado pela eluição de uma amostra não radioativa deste íon [12,146].

Tabela 5.2: Eluentes e espécies eluídas correspondentes na CLAE de troca catiônica.

Eluente	ID*	Volume (ml)	Espécie Eluída	ID*
$\text{HClO}_4 0,01 \text{ mol L}^{-1}$	A	12	aniônicas e/ou neutras	1
$\text{HClO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	B	20	$[\text{Cr(H}_2\text{O)}_4\text{X}_2]^{1+}$	2
			e $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_5\text{X}]^{2+}$	3
$\text{HClO}_4 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ou $\text{Ca(ClO}_4)_2 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{HClO}_4 0,01 \text{ mol L}^{-1}$	C	20	$[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ (monômero)	4
$\text{Ca(ClO}_4)_2 0,25 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{HClO}_4 0,01 \text{ mol L}^{-1}$	D	24	$[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$	5
			e $[\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$	6
$\text{Ca(ClO}_4)_2 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{HClO}_4 0,01 \text{ mol L}^{-1}$	E	20	polímeros maiores	7-10

* Identificação - como usado nas Figuras

X = ânion monovalente

A separação de $^{51}\text{Cr(III)}$ na forma monomérica e de várias espécies poliméricas de $^{51}\text{Cr(III)}$, por troca catiônica em coluna aberta e por CLAE, usando detecção radiométrica e derivatização pós-coluna com detecção espectrofotométrica a 540 nm, e a atribuição de cada pico a um polímero distinto foi realizada anteriormente por Collins et al. [107,146]. Segundo esses estudos, para eluir o Cr(III) monomérico por CLAE, pode se usar tanto $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 0,1 mol L^{-1} (pH = 2) quanto HClO_4 1 mol L^{-1} , ambos apresentando o mesmo comportamento de eluição em relação ao $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. As espécies diméricas e triméricas também são separadas durante a passagem do mesmo eluente, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 0,25 mol L^{-1} (pH = 2), enquanto que polímeros maiores necessitam de um eluente "mais forte", $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 0,5 mol L^{-1} (pH = 2), para serem eluídos. Notou-se também, que a separação por CLAE de troca catiônica revela mais detalhes sobre a composição de uma mistura de espécies poliméricas de Cr(III) que o procedimento em coluna aberta.

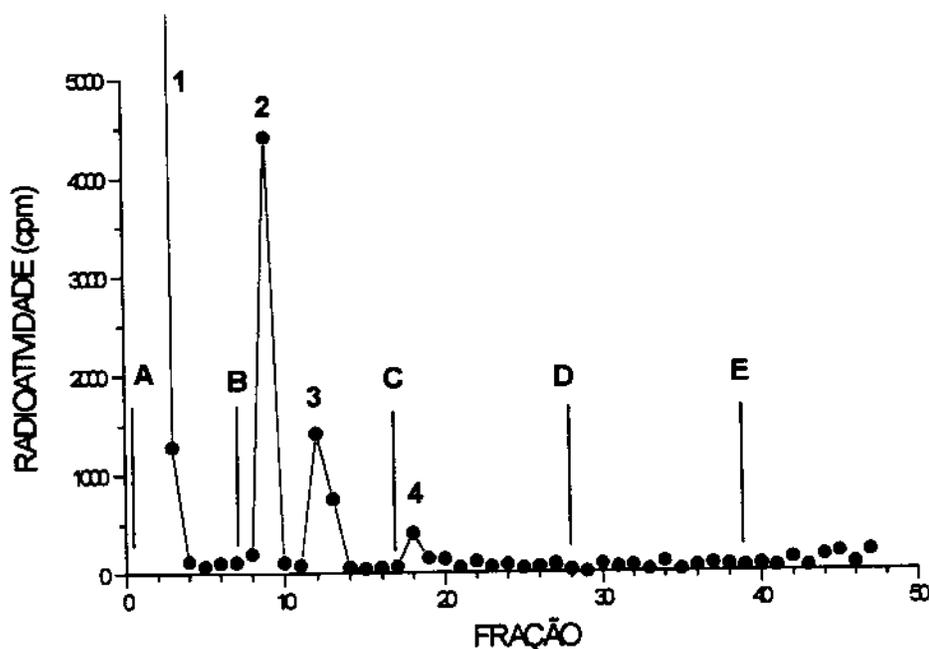


Figura 5.3: Cromatograma obtido por CLAE de troca catiônica dos produtos de $^{61}\text{Cr(III)}$ da reação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ com HCl 37% (60 min). Partisil SCX, 10 μm , em uma coluna 120 x 4.6 mm. Volume de injeção: 613 μL . Detecção radiométrica em frações de 2 mL. Identificações dos picos e eluentes na Tabela 5.2.

A Figura 5.4 mostra uma separação similar dos produtos da reação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ 10^{-5} mol L^{-1} com HClO_4 70%. A identificação do pico 3 como o complexo $\text{Cr(H}_2\text{O)}_5(\text{ClO}_4)^{2+}$ foi feita através da similaridade de seu comportamento ao do $\text{Cr(H}_2\text{O)}_5\text{Cl}^{2+}$, tanto em separações por CLAE quanto por cromatografia em coluna aberta.

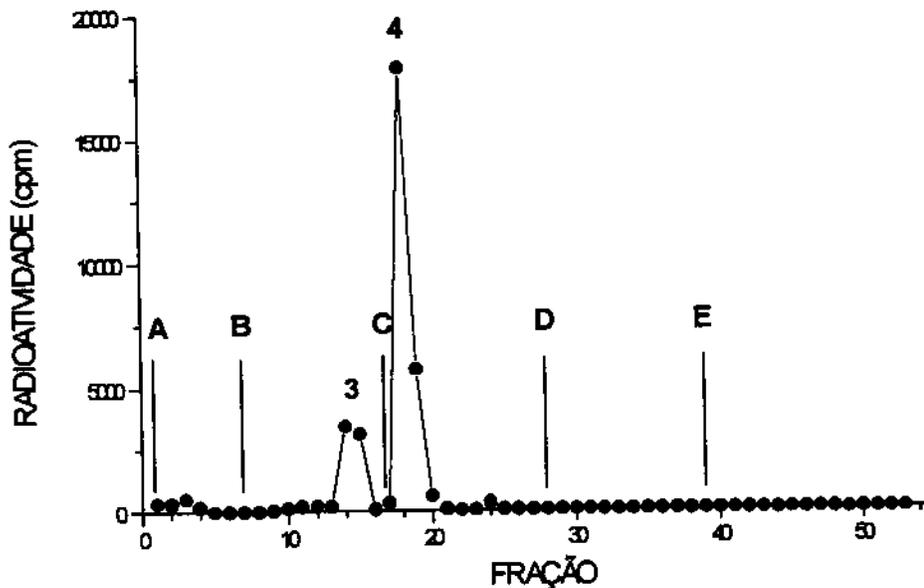


Figura 5.4: Cromatograma obtido por CLAE de troca catiônica dos produtos de $^{51}\text{Cr(III)}$ da reação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ com HClO_4 70% (15 min). Partisil SCX, $10 \mu\text{m}$, em uma coluna 120×4.6 mm. Volume de injeção: $613 \mu\text{L}$. Detecção radiométrica em frações de 2 mL. Identificações dos picos e eluentes na Tabela 5.2.

A eluição de complexos monoméricos de Cr(III) com eluentes “mais fracos”, na CLAE, é atribuída às menores concentrações de grupos trocadores catiônicos na fase estacionária baseada em sílica, em comparação às resinas poliméricas fortemente ácidas usadas na cromatografia em coluna aberta.

Deste modo, pode-se utilizar este procedimento de CLAE de troca catiônica por gradiente em etapas, usando uma válvula seletora de solventes, para separar convenientemente espécies catiônicas (e neutras) do tipo $\text{Cr(H}_2\text{O)}_{6-n}(\text{X})_n^{(3-n)+}$.

Durante o desenvolvimento deste trabalho, não foram observados, tanto por cromatografia em coluna aberta quanto por CLAE, em nenhuma das amostras, picos de espécies poliméricas de Cr(III) eluídos com os eluentes E e F.

5.1.2. Especificação de Cromo Utilizando Cromatografia de Pares Iônicos

Paralelamente aos experimentos envolvendo procedimentos de troca catiônica, foram realizados testes de separações das espécies de cromo em estudo por cromatografia de pares iônicos (CPI). Alguns dos cromatogramas obtidos nestes testes são mostrados nas Figuras 5.5. a 5.12.

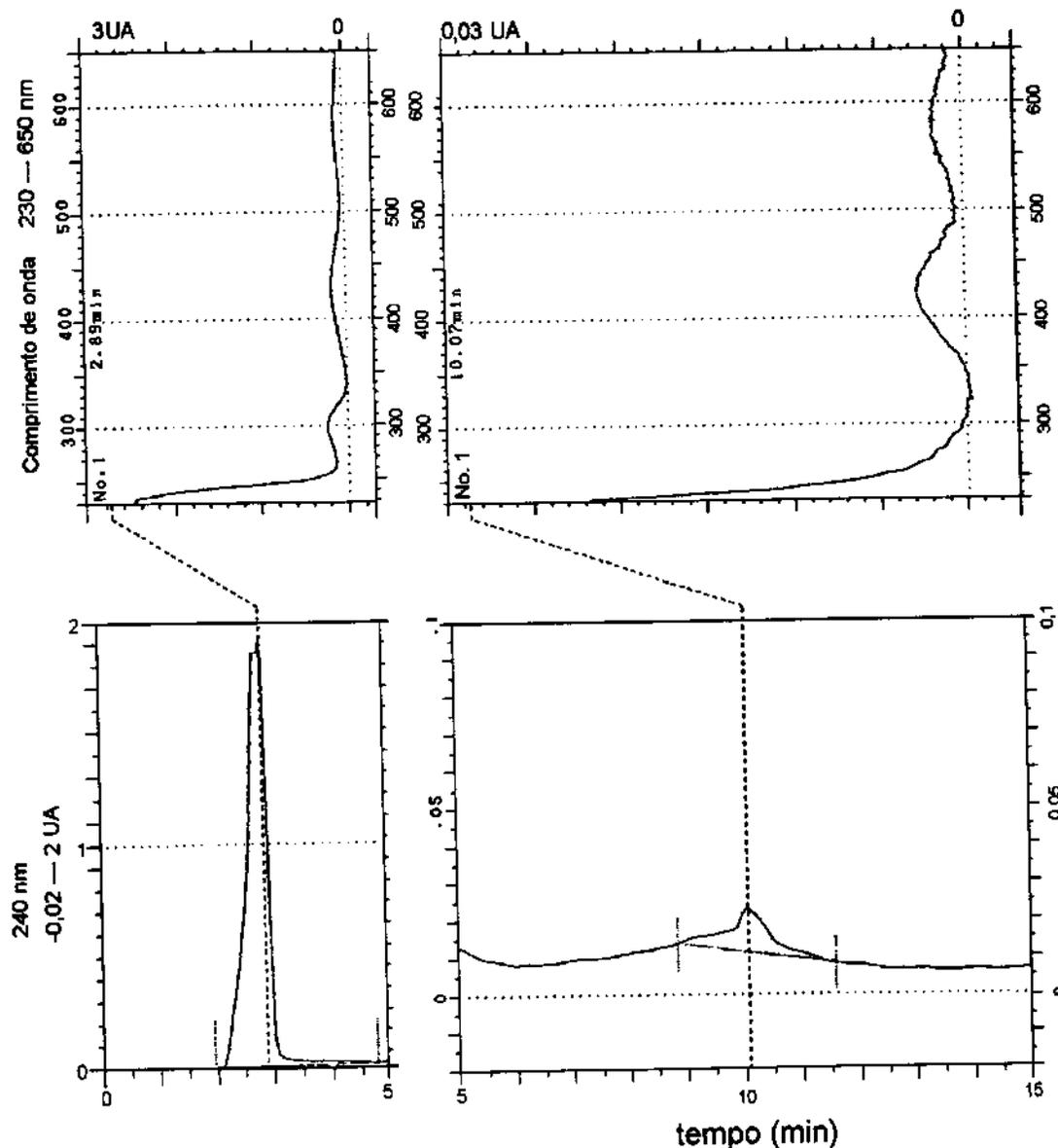


Figura 5.5: Cromatograma obtido a 240 nm para uma solução recém-preparada de nitrato de cromo(III) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com os espectros entre 230 e 650 nm tomados nos pontos indicados. Condições de análise: vazão: $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; pressão: 2380 psi; volume de injeção: $10 \mu\text{L}$; fase móvel: n-pentanosulfonato $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em MeOH/H₂O 20/80 (v/v); fase estacionária: Spherisorb ODS-2; dimensões da coluna: $4,6 \times 250 \text{ mm}$.

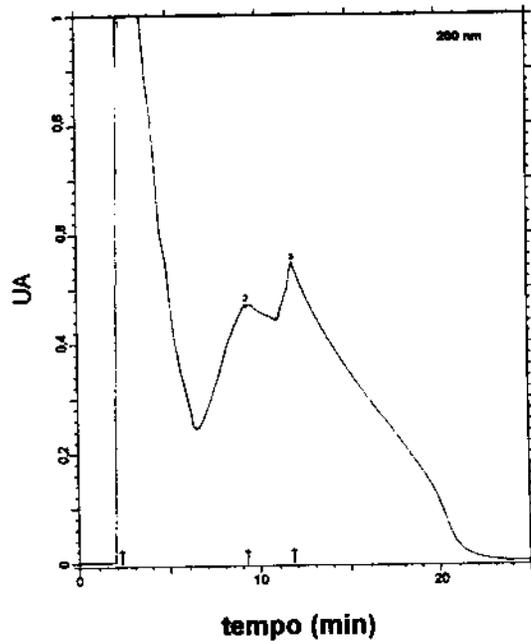


Figura 5.6: Cromatograma obtido a 200 nm para o nitrato de cromo(III), solução envelhecida (20 dias). Condições de análise iguais às da Figura 5.5.

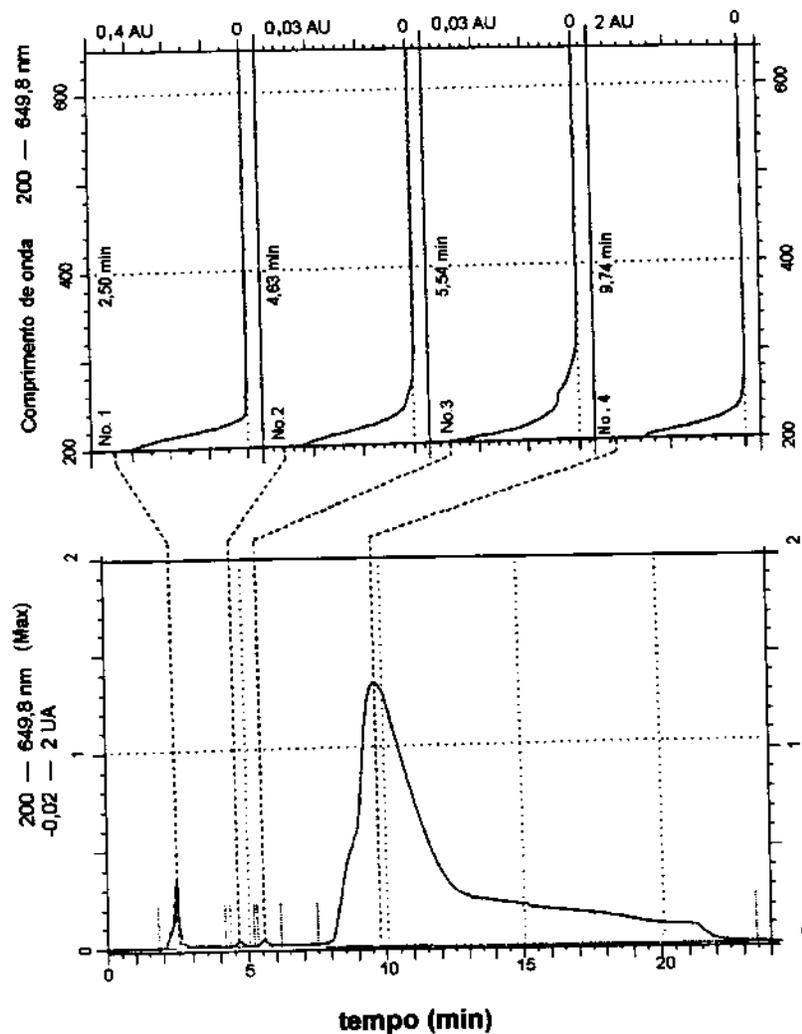


Figura 5.7: Cromatograma obtido a 200 nm para uma solução recém-preparada de cloreto de cromo(III) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com os espectros (200-650 nm) correspondentes. Condições de análise iguais às da Figura 5.5.

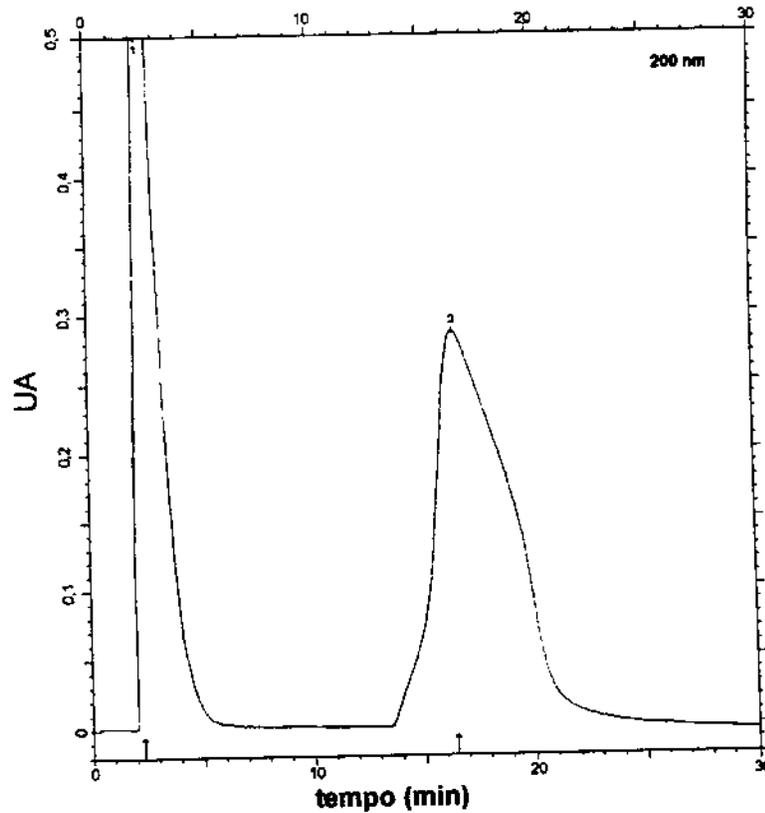


Figura 5.8: Cromatograma obtido a 200 nm para o cloreto de cromo(III), solução envelhecida (20 dias). Condições de análise iguais às da Figura 5.5.

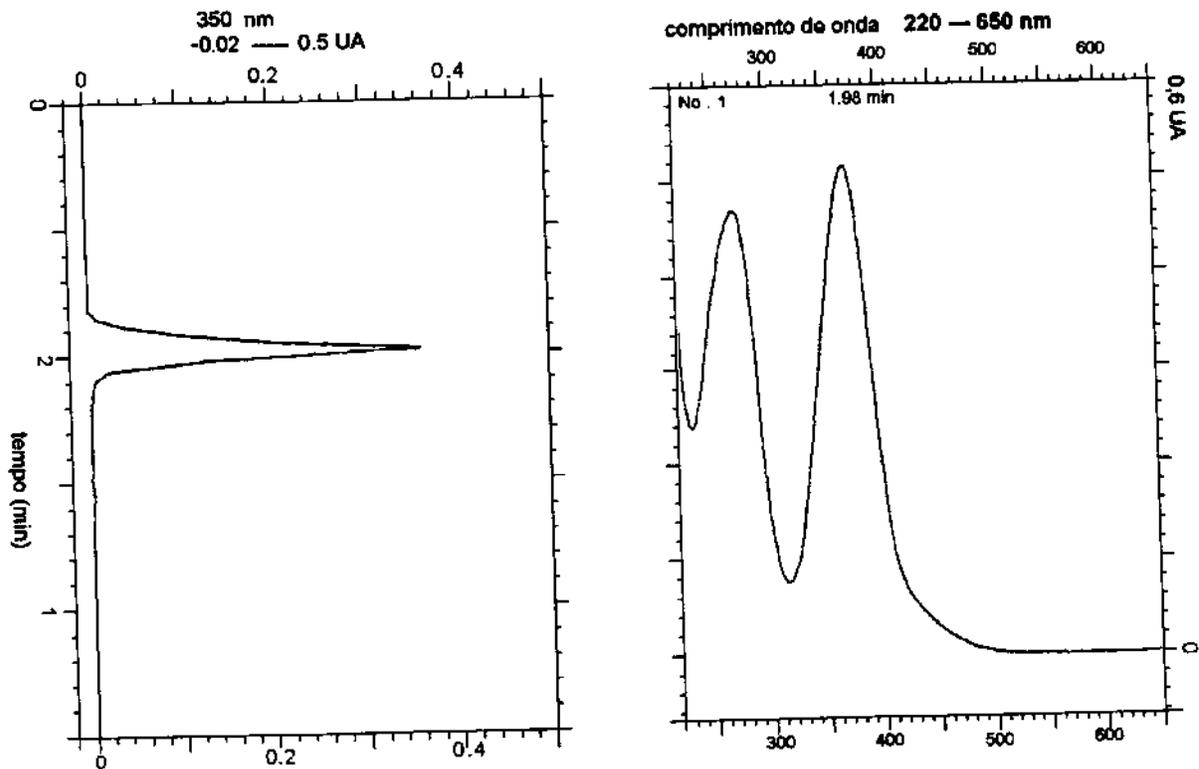


Figura 5.9: Cromatograma obtido a 350 nm para dicromato de potássio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com o espectro entre 220 e 650 nm do ponto máximo de pico. Condições de análise iguais às da Figura 5.5.

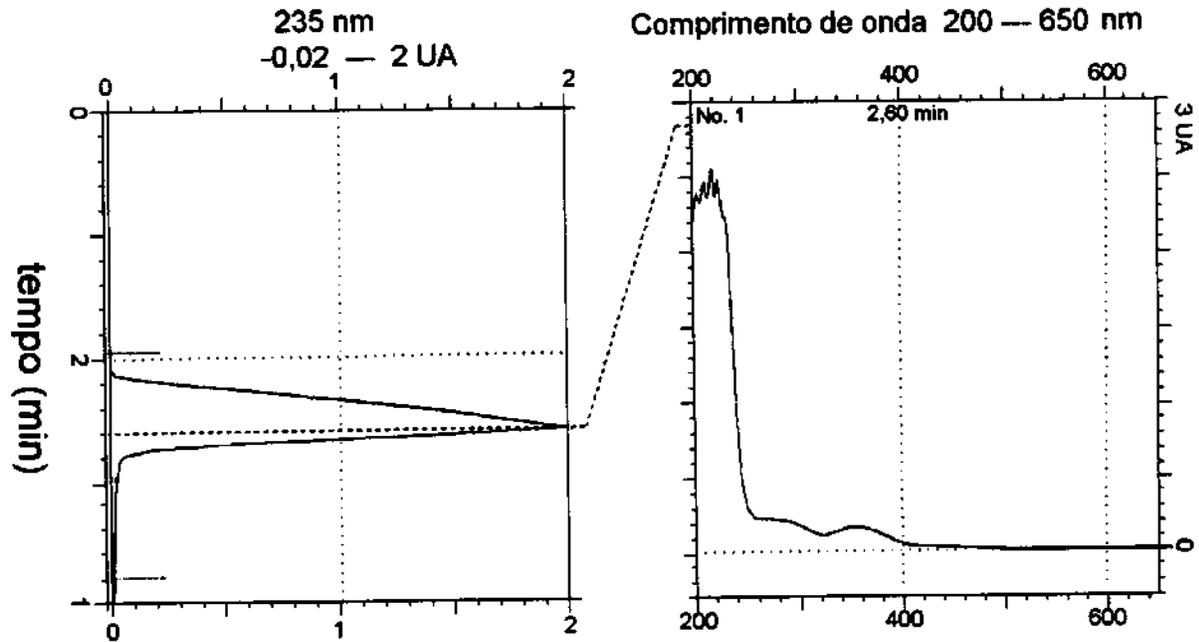


Figura 5.10: Cromatograma obtido a 235 nm para mistura de nitrato de cromo(III) e dicromato de potássio e o espectro (200-650 nm) do ponto máximo do pico. Condições de análise iguais às da Figura 5.5.

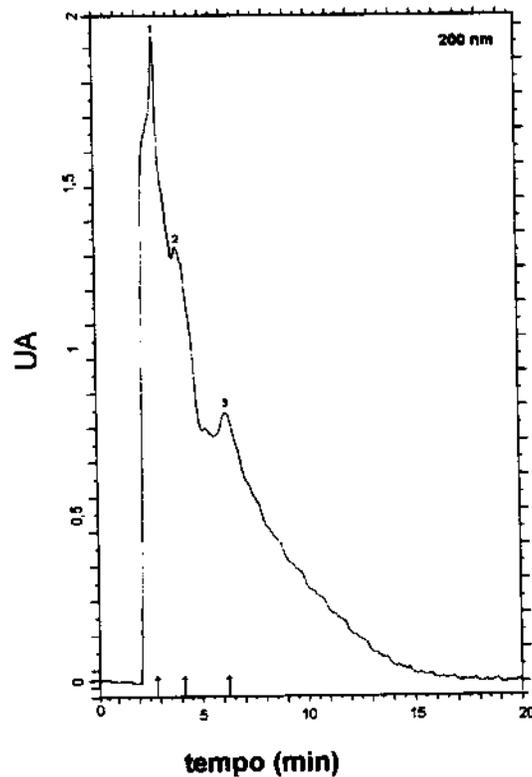


Figura 5.11: Cromatograma obtido a 200 nm para o nitrato de cromo(III). Fase Móvel: n-pentanosulfonato 4×10^{-3} mol L⁻¹ em MeOH/H₂O 36/64 (v/v), demais condições de análise iguais às da Figura 5.5.

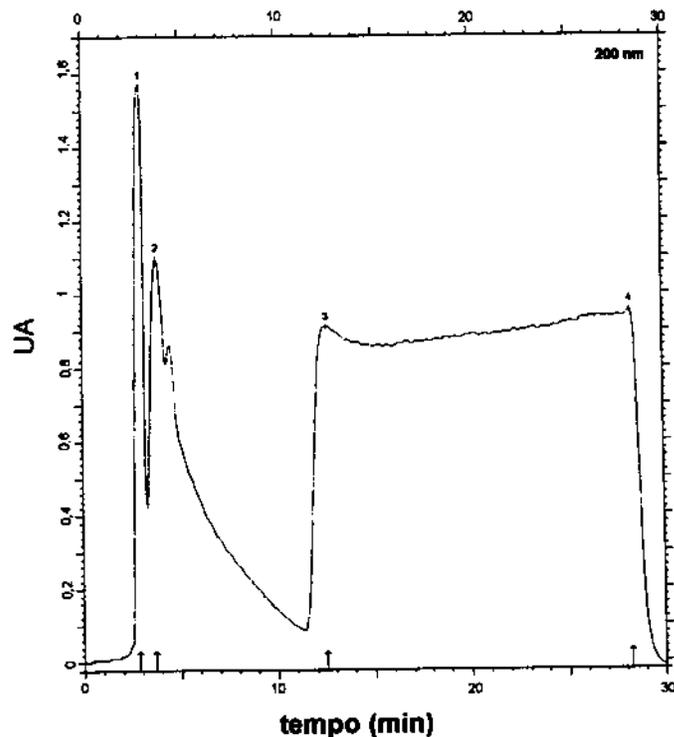


Figura 5.12: Cromatograma obtido a 200 nm para o cloreto de cromo(III), solução envelhecida (20 dias). Fase Móvel: n -pentanosulfonato 3×10^{-3} mol L $^{-1}$ em MeOH/H $_2$ O 52/48 (v/v), demais condições de análise iguais às da Figura 5.5.

Os cromatogramas obtidos mostram que o Cr(VI) não é retido na coluna ($t_R = 2,0$ min), enquanto que os compostos de Cr(III) apresentam de 2 a 4 picos (para cloreto recentemente preparado), com t_R 's entre 2,5 e 15 min. O espectro UV/VIS do ponto máximo do pico de Cr(VI) (Figura 5.9) mostra bandas intensas a 270 e 350 nm, típicas de Cr(VI), não apresentando porém a banda a 440 nm, a qual tem uma absorvidade bem menor que a das bandas anteriores. Os espectros UV/VIS dos picos encontrados nos cromatogramas de compostos de Cr(III) mostram, além de forte absorção entre 200 e 230 nm, duas bandas largas com máximos que variam entre 430 - 435 nm e 580 - 610 nm, sendo que no caso do nitrato uma banda adicional característica, a 300 nm, é observada (Figura 5.5). O cromatograma da solução de cloreto envelhecida (Figura 5.8) é relativamente parecido com aquele da solução recentemente preparada do nitrato (Figura 5.5), sendo observado apenas dois picos, ao invés dos 4 observados quando se analisa a solução recentemente preparada (Figura 5.7). O

cromatograma do nitrato envelhecido (Figura 5.6) apresenta 3 picos, sendo que os dois últimos não são bem resolvidos.

O aumento na proporção de metanol na fase móvel provoca o desdobramento dos primeiros picos observados nos cromatogramas do cloreto e do nitrato, mas piora a resolução dos picos do nitrato (Figura 5.11) e provoca o alargamento do último pico do cloreto (Figura 5.12), além de diminuir o tempo de retenção dos picos.

A variação da vazão muda os tempos de retenção dos picos, mas não causa variações no perfil do cromatograma. Os resultados mostram que o método, apesar de ter potencial para ser utilizado na separação e caracterização de diversas espécies de cromo, necessita melhoramentos como o uso de eluição por gradiente e otimização das condições de análise.

5.1.2.1. Separação dos Produtos de Reações entre $^{51}\text{Cr(VI)}$ de Alta Atividade Específica e Ácidos Concentrados

Foram realizados alguns experimentos com amostras contendo espécies de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e de $^{51}\text{Cr(III)}$, geradas pela redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em uma solução ácida. Três sistemas foram avaliados: $^{51}\text{Cr(VI)-HCl}$, $^{51}\text{Cr(VI)-HClO}_4$ e $^{51}\text{Cr(VI)-HF}$. A Figura 5.13 mostra os cromatogramas obtidos para as amostras dos três sistemas por detecção radiométrica, enquanto as Figuras 5.14, 5.15 e 5.16, apresentam os resultados obtidos por detecção espectrofotométrica das mesmas análises.

Observa-se que praticamente todo o ^{51}Cr não é retido pela coluna C-18. Quando se olha os cromatogramas obtidos por detecção espectrofotométrica muito detalhadamente, verifica-se a presença de pequenos picos de absorção, mas os mesmos não são verificados na detecção radiométrica. No caso da amostra do sistema $^{51}\text{Cr(VI)-HF}$ 40%, estes picos menores são mais pronunciados correspondendo a cerca de 25% da área do cromatograma. Porém, quando se comparam estes resultados com aqueles obtidos por troca catiônica, tanto por CLAE quanto em coluna aberta, nota-se que os resultados são muito diferentes, já que se esperaria a presença de vários picos com quantidades significativas de ^{51}Cr . Deste modo, os resultados obtidos por este método de análise foram descartados na avaliação dos sistemas Cr(VI)-ácido .

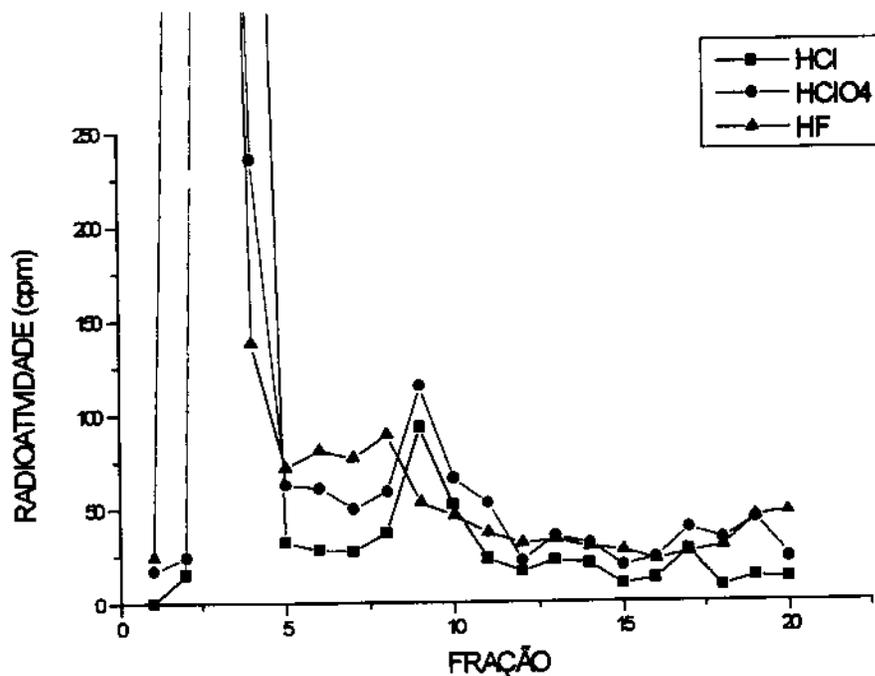


Figura 5.13: Cromatogramas obtidos por CPI, de amostras dos sistemas $^{51}\text{Cr(VI)}$ -HCl, $^{51}\text{Cr(VI)}$ -HClO₄ e $^{51}\text{Cr(VI)}$ -HF, com detecção radiométrica (frações de 2 mL). Volume de injeção: 613 μL , demais condições de análise iguais às da Figura 5.5.

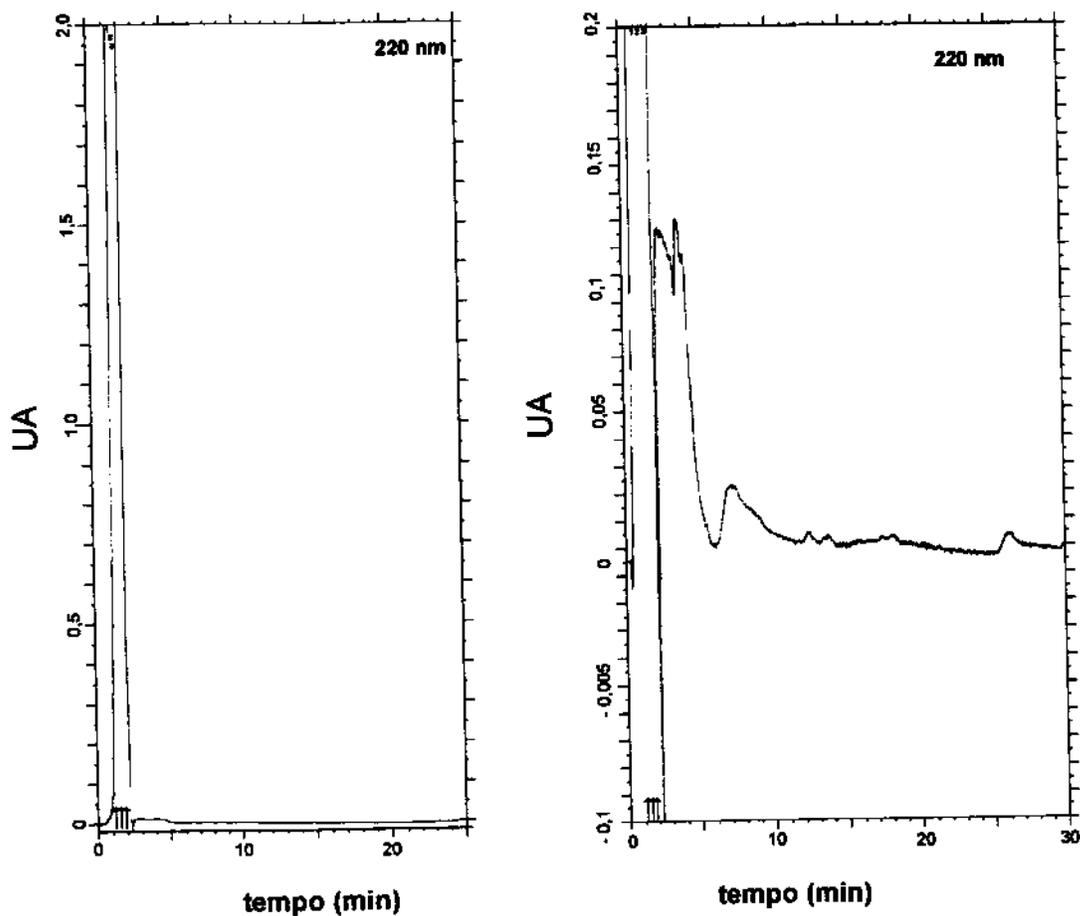


Figura 5.14: Cromatograma obtido por CPI para uma amostra do sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ -HCl 37%, com detecção espectrofotométrica. Condições de análise iguais às da Figura 5.13.

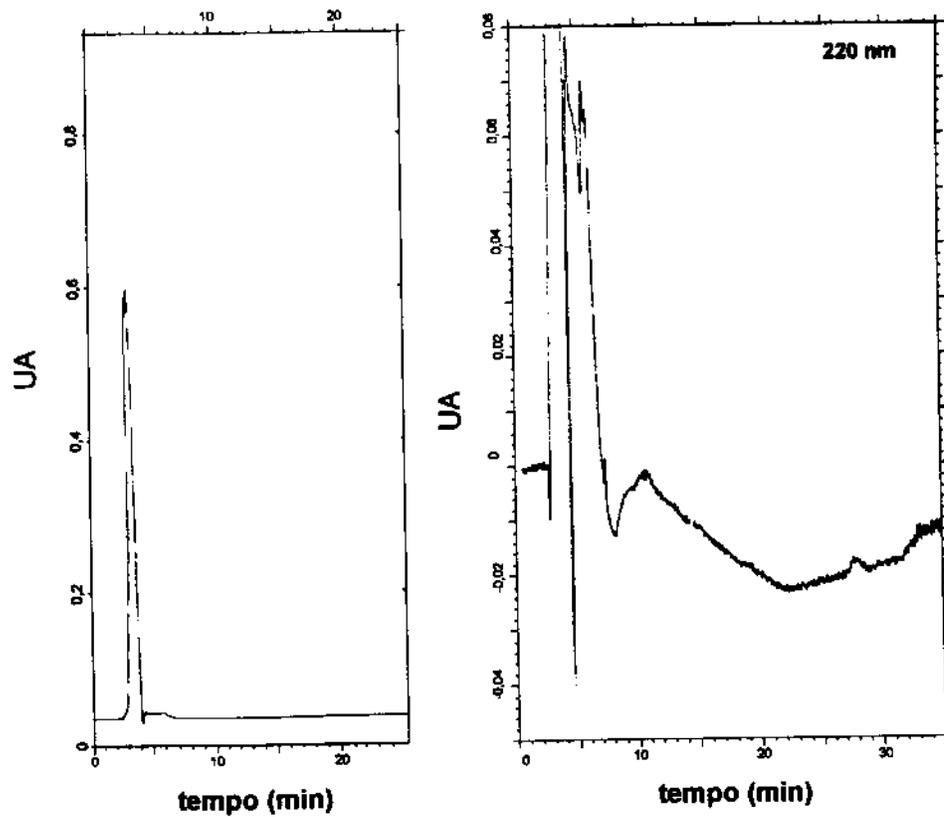


Figura 5.15: Cromatograma obtido por CPI para uma amostra do sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - HClO_4 70%, com detecção espectrofotométrica. Condições de análise iguais às da Figura 5.13.

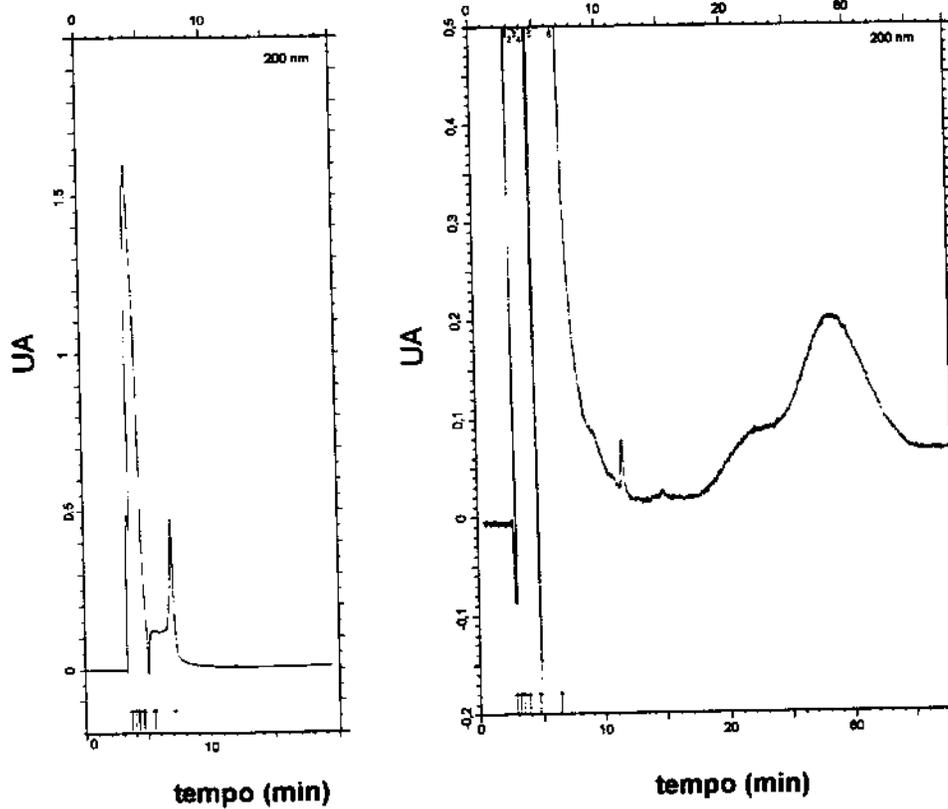


Figura 5.16: Cromatograma obtido por CPI para uma amostra do sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ -HF 40%, com detecção espectrofotométrica. Condições de análise iguais às da Figura 5.13.

5.2. Estudos de Sistemas $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido

5.2.1. Sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido Clorídrico

Os resultados da análise do sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - HCl 37% por cromatografia a baixa pressão mostram que o ^{51}Cr (alta atividade específica, $[\text{Cr(VI)}] \approx 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), após 1 hora em contato com o ácido, está majoritariamente (85,4%) na forma aniônica ou neutra. O cromatograma obtido é mostrado na Figura 5.17. Nota-se também que existe uma grande cauda após o primeiro pico, o que sugere que a amostra esteja sofrendo reações de aquação e/ou hidrólise durante a análise. A primeira fração (espécies aniônicas ou neutras) obtida neste experimento foi analisada por troca aniônica, verificando-se que a maior parte (89,7%) desta fração é constituída por espécies neutras.

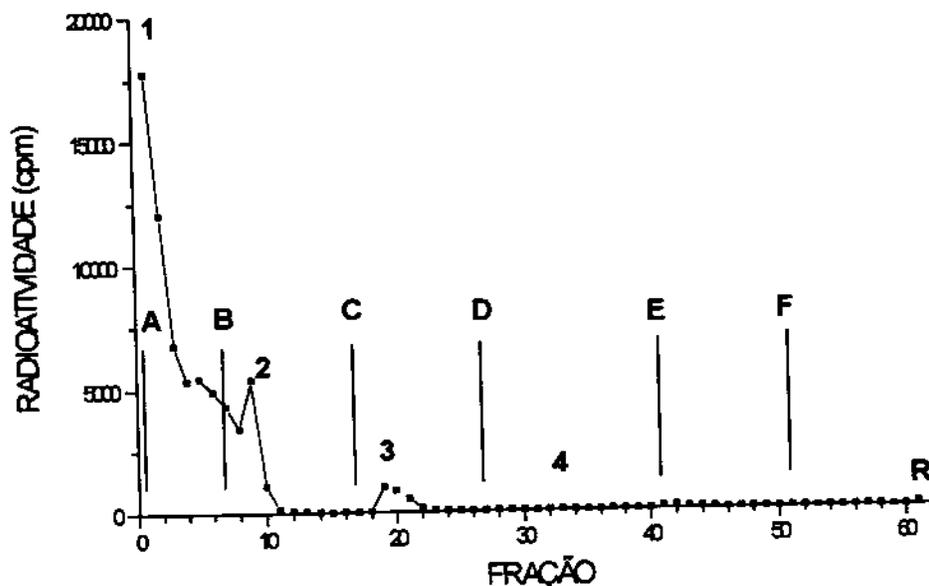


Figura 5.17: Especificação dos produtos da reação entre $^{51}\text{Cr(VI)}$ e HCl 37% por Cromatografia de Troca Catiônica em coluna aberta. Tempo de contato entre $^{51}\text{Cr(VI)}$ e o ácido concentrado: 60 min. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

Posteriormente, foram feitas 5 análises das "soluções de aquação", após períodos de tempo determinados (Tabela 5.1 e Figura 5.18). A Figura 5.19, preparada a partir da quantificação dos picos da Figura 5.18, mostra a transformação com o tempo (evolução) das espécies formadas na reação entre Cr(VI) e HCl e que sofrem posteriormente reações de aquação. Estes resultados reforçam a idéia de que a espécie neutra é o triclorotriaquocromo(III), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, visto que depois de 24 horas de aquação a mesma desaparece, se transformando quase quantitativamente na espécie 2+ ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$), já podendo ser observado o início da formação da espécie 3+. Após este período, a espécie 2+ sofre uma reação de aquação relativamente lenta, produzindo o hexaaquocromo(III) ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$).

Na análise por CLAE de troca catiônica, observaram-se 4 picos (Figura 5.20). O primeiro, de espécies não retidas na coluna (aniônicas e/ou neutras), correspondeu a 96,4% do cromo-51 eluído. O segundo (2,1%) e o terceiro (1,1%) foram eluídos pelo HClO_4 0,1 mol L^{-1} e, por comparação com a análise em coluna aberta, devem corresponder a espécies 1+ e 2+, respectivamente. O quarto pico, eluído por HClO_4 1,0 mol L^{-1} , com apenas 0,28% do cromo-51, deve representar as espécies 3+ presentes na solução ácida concentrada após uma hora de reação.

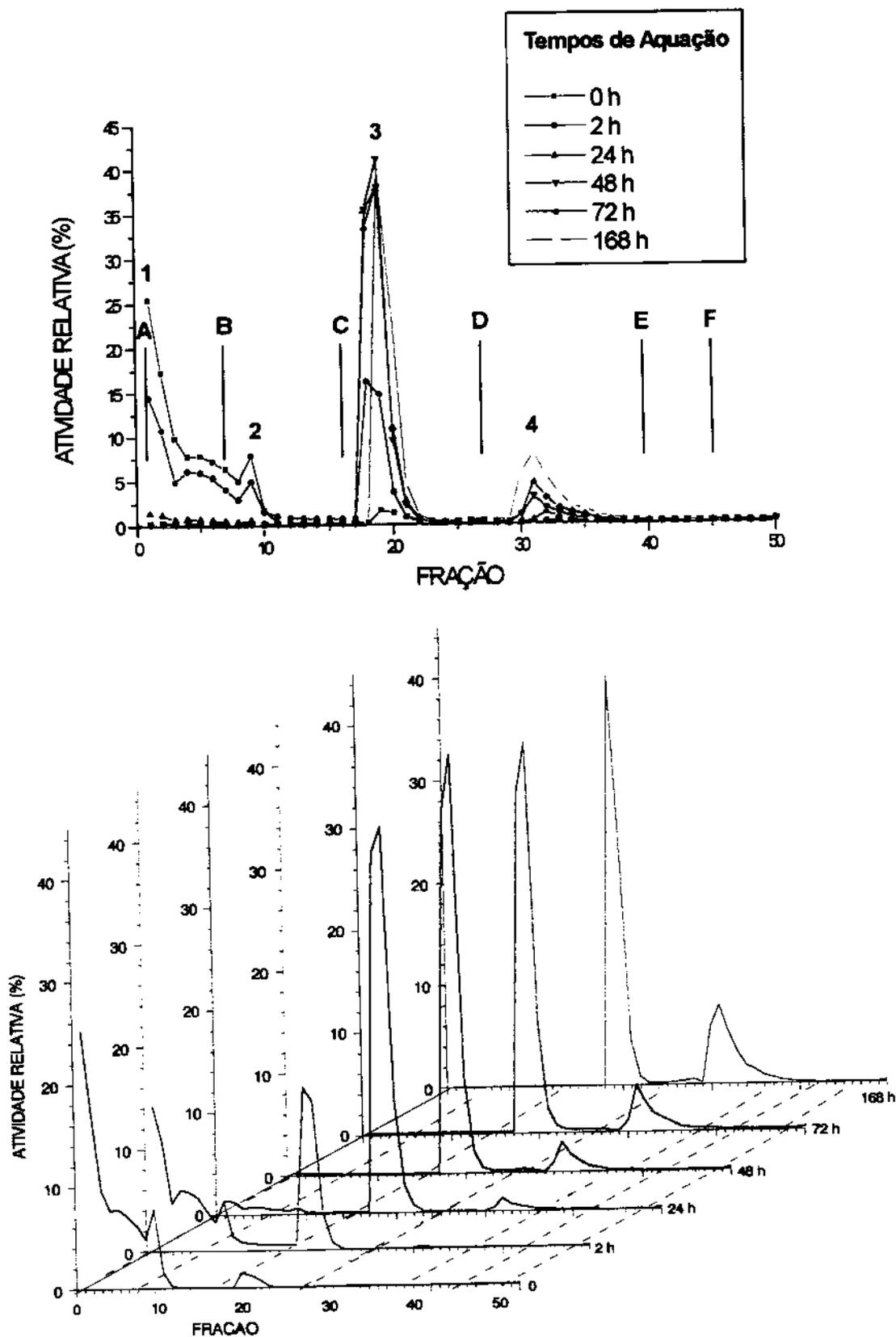


Figura 5.18: Estudo da aqueção dos produtos da reação entre $^{51}\text{Cr(VI)}$ e HCl por Cromatografia de Troca Catiônica em coluna aberta. Tempo de contato: 60 min. Os tempos indicados ao lado dos cromatogramas são referentes ao período de aqueção das amostras em $\text{HCl } 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

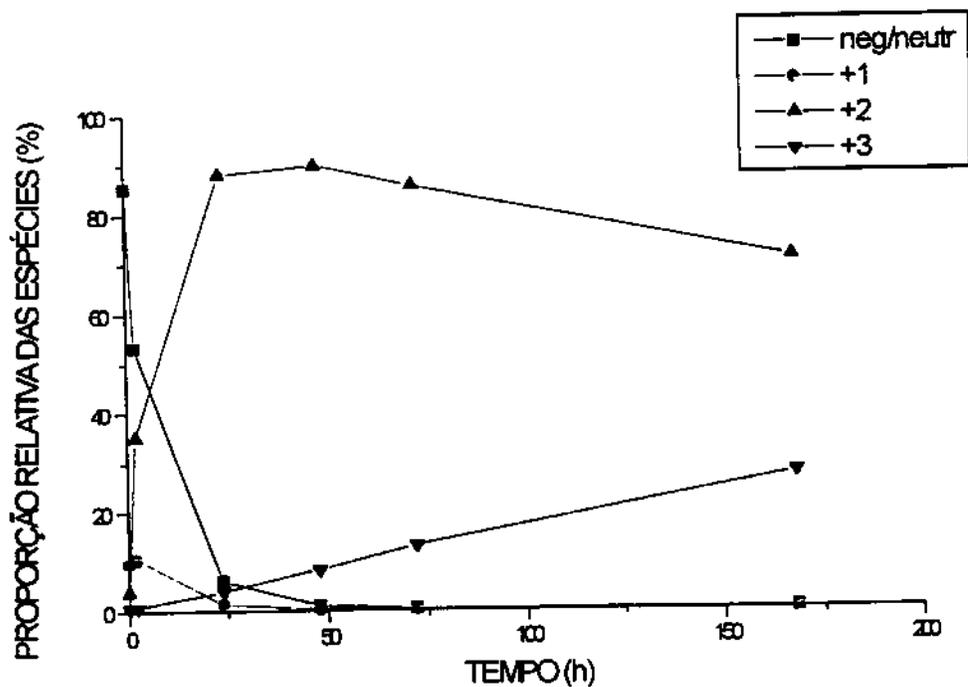


Figura 5.19: Comportamento das espécies provenientes da reação entre $^{61}\text{Cr(VI)}$ e HCl 37%, após diluição das alíquotas em água ($[\text{HCl}] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).

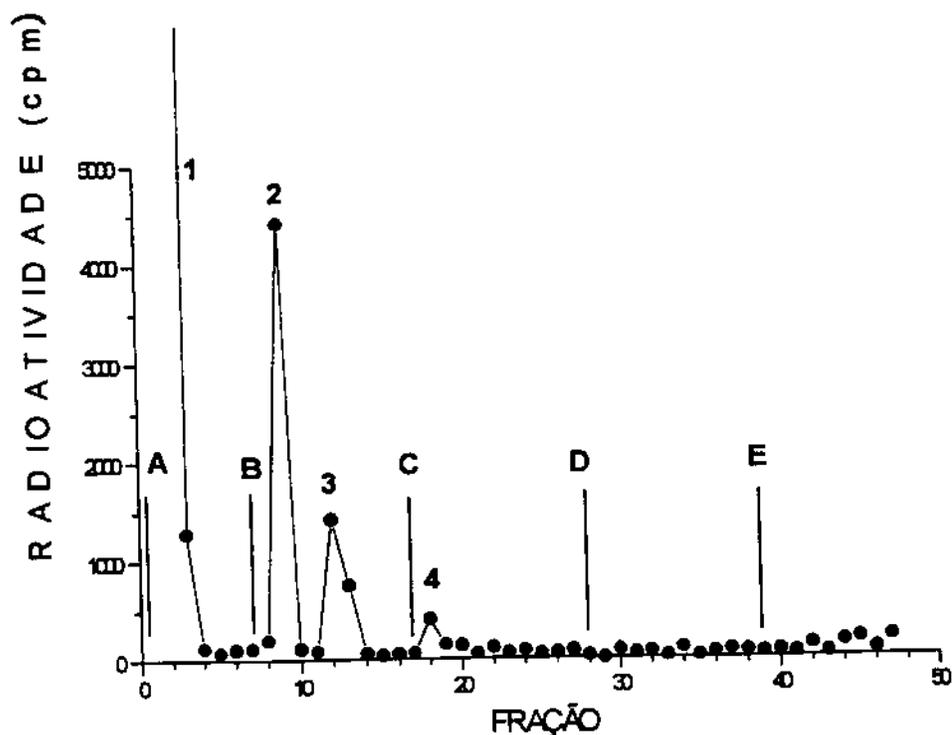


Figura 5.20: Especificação dos produtos da reação entre $^{61}\text{Cr(VI)}$ e HCl 37% por CLAE de Troca Catiônica. Tempo de contato: 60 min. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.2.

5.2.2. Sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido Fluorídrico

Os resultados da análise do sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - HF 40% por cromatografia em coluna aberta, utilizando $^{51}\text{Cr(VI)}$ de alta atividade específica, mostram que, após 60 minutos de reação, 90,8% do cromo-51 está na forma de espécies aniônicas e/ou neutras, 4,6% na forma de espécies 1+; 2,3% como espécies 2+ e 1,5% como espécies 3+ (Figura 5.21, 0 h). O cromatograma mostra um perfil muito similar àquele obtido para o sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - HCl. A transformação das espécies com o tempo, porém, é bem mais lenta (Fig. 5.21), sendo que uma análise feita após oito dias de armazenamento em solução diluída mostrou que 80,9% do cromo ainda estava na forma de espécies aniônicas e/ou neutras.

A análise por CLAE, mostra 3 picos (Figura 5.22): o primeiro, de espécies não retidas, contém 92,7% do ^{51}Cr ; o segundo e o terceiro, eluídos por HClO_4 0,1 mol L^{-1} , contém, respectivamente, 4,2% e 3,1% do cromo eluído.

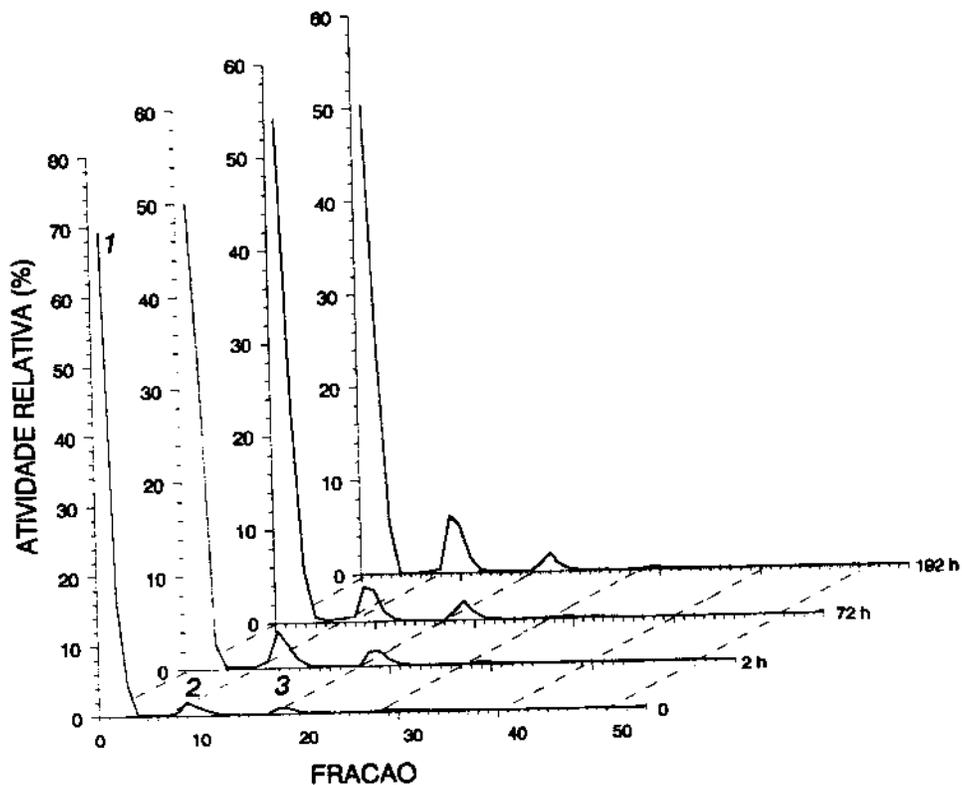
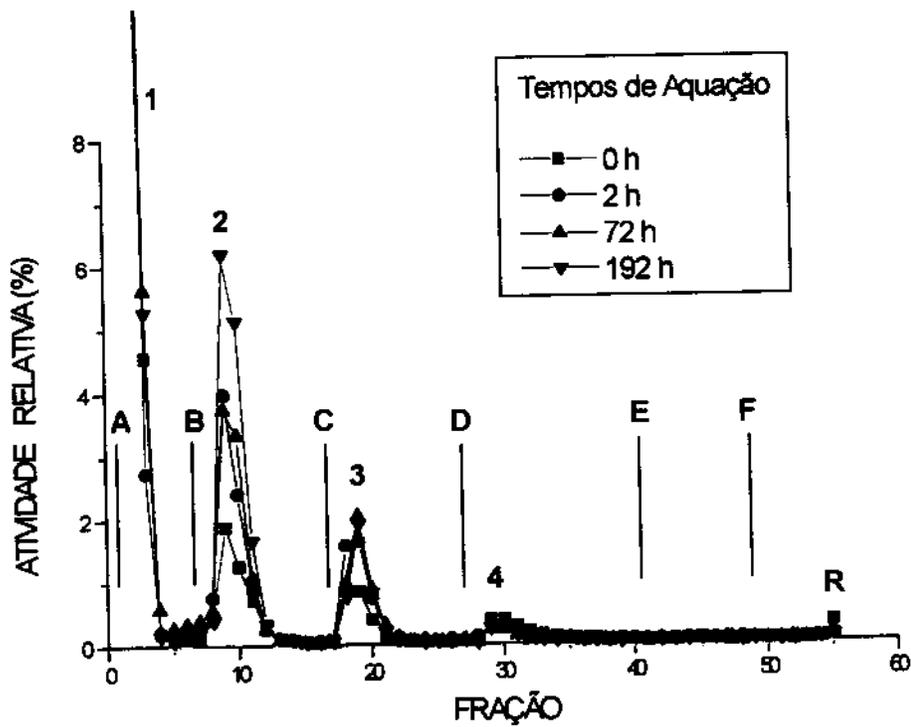


Figura 5.21: Estudo da aqueção dos produtos da reação entre $^{61}\text{Cr(VI)}$ e HF 40% por Cromatografia de Troca Catiônica em coluna aberta. Tempo de contato: 60 min. Os tempos indicados ao lado dos cromatogramas são referentes ao período de aqueção das amostras em HF $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

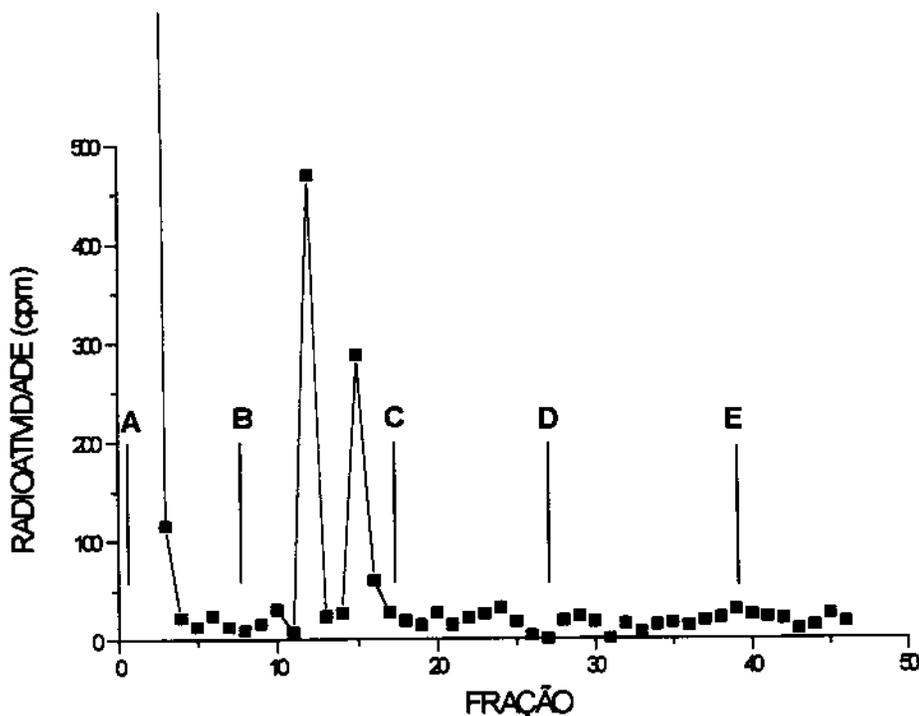


Figura 5.22: Especificação dos produtos da reação entre $^{51}\text{Cr(VI)}$ e HF 40% por CLAE de Troca Catiônica. Tempo de contato: 60 min. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.2.

5.2.3. Sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido Perclórico

A análise por cromatografia em coluna aberta, mostrada na Figura 5.23, indica que, quando $^{51}\text{Cr(VI)}$ de alta atividade específica e HClO_4 70% são agitados por 25 min e adicionados diretamente ao reservatório da coluna, a espécie $3+$ (hexaaquocromo(III)) é a principal espécie eluída (82,5%). Além disso, verifica-se uma proporção significativa de complexos de carga $2+$ (14,0%, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{ClO}_4]^{2+}$) e de carga $1+$ (2,9%, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ClO}_4)_2]^+$). As espécies aniônicas e neutras são responsáveis por apenas 0,55% do ^{51}Cr . As identificações das espécies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{ClO}_4]^{2+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ClO}_4)_2]^+$ foram feitas por analogia a resultados obtidos com espécies de cargas similares em determinações por troca catiônica de soluções aquosas de CrCl_3 [107,166] e $\text{Cr}(\text{SCN})_3$ [167], nas mesmas condições de eluição, desde que nenhum outro ânion estava presente no sistema. Cabe salientar que complexos de perclorato com Cr(III) em ácido perclórico concentrado já foram relatados na literatura [10,168], com base em observações espectrofotométricas.

Quando a análise é feita imediatamente após a mistura dos reagentes (≈ 5 minutos), observa-se que a espécie 3+ (hexaaquocromo(III)) é novamente a principal espécie eluída (69,0%), e que se tem uma proporção expressiva de complexos de carga 2+ (24,6%, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{ClO}_4]^{2+}$) e de carga 1+ (2,8%, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ClO}_4)_2]^+$). As espécies aniônicas e neutras são responsáveis por 3,6% do ^{51}Cr . Estes produtos sofrem uma aquação relativamente lenta quando estocados em água (Figura 5.24). Uma nova análise, realizada após 4 dias de armazenamento, mostrou que a abundância da espécie 3+ subiu para 73,2%, enquanto que a proporção relativa das espécies 2+ decresceu para 16,1%. A possível espécie neutra de Cr(VI), $\text{CrO}_2(\text{ClO}_4)_2$ [169], que se hidrolisaria formando espécies aniônicas de Cr(VI), não é formada, já que se tem um decréscimo da quantidade de espécies aniônicas e neutras com o tempo, após a diluição da amostras em água.

A redução de Cr(VI) em ácido perclórico concentrado forma uma pequena quantidade de produto que é retido pela resina catiônica. Este produto é relativamente resistente à despolimerização.

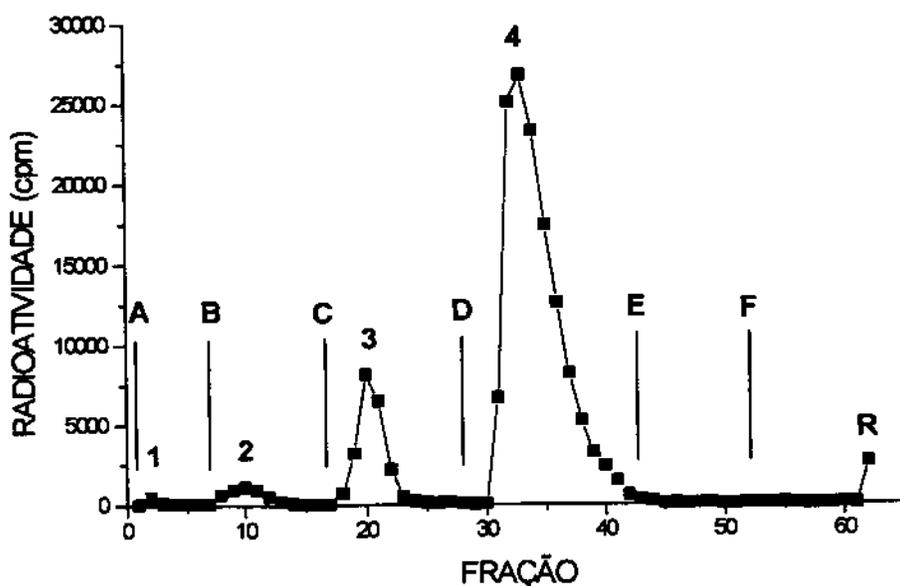


Figura 5.23: Especiação dos produtos da reação entre $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ e HClO_4 70% por Cromatografia de Troca Catiônica em coluna aberta. Tempo de contato: 25 min. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

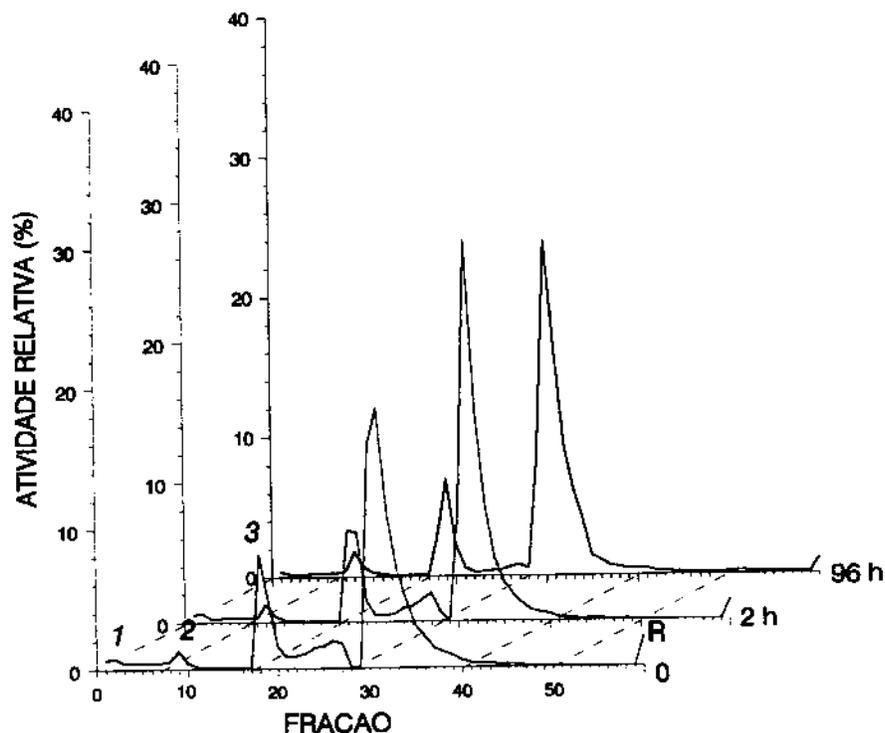


Figura 5.24: Estudo da aquação dos produtos da reação de de $^{51}\text{Cr(VI)}$ de alta atividade específica e HClO_4 70 % por Cromatografia de Troca Catiônica em coluna aberta. Tempo de contato: 5 min. Os tempos indicados ao lado dos cromatogramas são referentes ao período de aquação das amostras em HClO_4 $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

A Figura 5.25 mostra a separação, por CLAE de troca catiônica, dos produtos formados quando $^{51}\text{Cr(VI)}$, $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, reage com HClO_4 70% por uma hora. Três picos são observados: no primeiro (espécies não retidas) estão 5,9% do cromo eluído, no segundo, eluído por HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, 9,5% (espécies 2+), e no terceiro, eluído por HClO_4 1 mol L^{-1} , 82,2% (espécies 3+). O pico eluído com HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ corresponde, por comparação de seus conteúdos de radioatividade com aqueles da separação da mesma solução por cromatografia de troca catiônica em coluna aberta, a $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{ClO}_4)^{2+}$, enquanto uma comparação similar identifica o pico 4, eluído com $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$, como $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (Tabela 5.2).

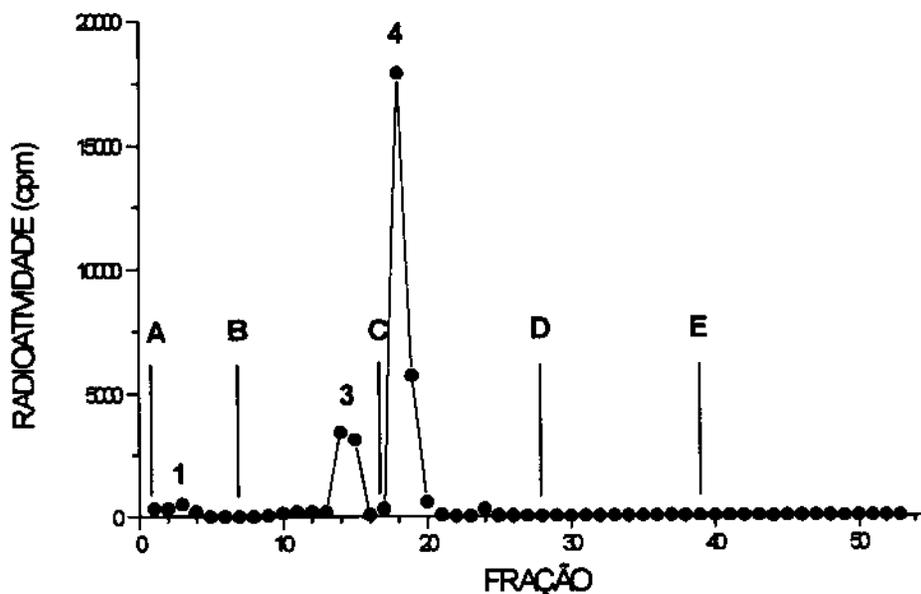


Figura 5.25: Especificação dos Produtos da Reação entre $^{51}\text{Cr(VI)}$ e HClO_4 70% por CLAE de Troca Catiônica. Tempo de contato: 60 min. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.2.

5.2.4. Sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido Trifluorometanosulfônico

Os resultados para a reação (1 h) de $^{51}\text{Cr(VI)}$ de alta atividade específica com $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ mostram que 47,6% do ^{51}Cr é observado como espécie 3+ (hexaaquocromo(III)), 27,6% como espécie 2+ e 1,7 como 1+, enquanto 13,7% não é retido na coluna catiônica, indicando espécies aniônicas e/ou neutras. Estes resultados mostram que o ânion trifluorometanosulfonato forma complexos com Cr(III) mais facilmente que o perclorato.

Os resultados dos estudos de aquação dos produtos iniciais da redução de Cr(VI) em $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ são mostrados na Figura 5.26.. No armazenamento em ácido 0.01 mol L^{-1} , as espécies monoméricas tendem a se aquar, formando a espécie hexaaquocromo(III). Em contraste com os resultados obtidos com o HClO_4 , a pequena, mas significativa, quantidade de espécies poliméricas mais carregadas, produzidas pela redução em $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 99%, parecem sofrer despolimerização quando estocadas em $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 0.01 mol L^{-1} . Entretanto, nenhum dos cromatogramas mostraram espécies diméricas e/ou triméricas, apenas espécies que ficaram retidas na resina de troca catiônica (espécies com mais de três átomos de cromo).

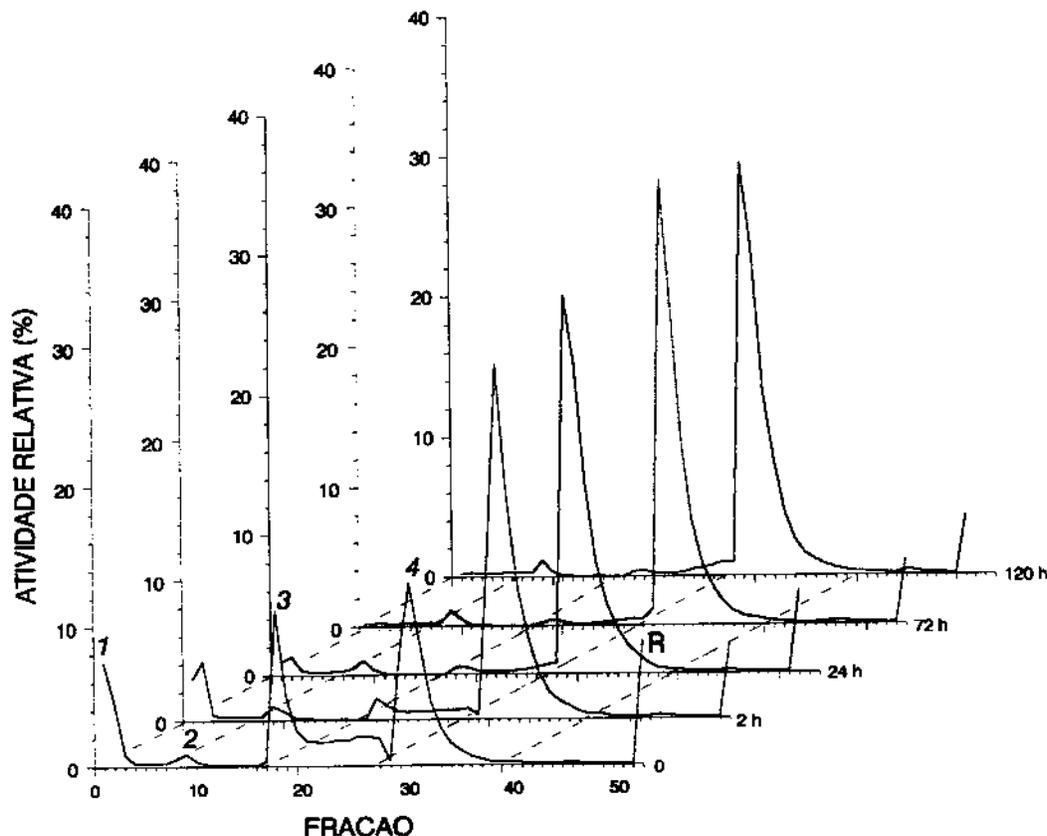


Figura 5.26: Estudo da aquação dos produtos da reação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ de alta atividade específica e $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 99% por Cromatografia de Troca Catiônica em coluna aberta. Tempo de contato: 60 min. Os tempos indicados ao lado dos cromatogramas são referentes ao período de aquação das amostras em $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

5.2.5. Sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido Sulfúrico

Os resultados obtidos nas análises por troca catiônica em coluna aberta, do sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ de alta atividade específica ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) - H_2SO_4 98%, mostram que os produtos da reação são majoritariamente aniônicos/neutros, sofrendo uma aquação bastante lenta para dar espécies 1+ e 3+. A fração de espécies aniônicas e neutras, entretanto, é, em grande parte, retida pela coluna de troca aniônica. Este produto é identificado como $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]^-$, desde que o processo de aquação subsequente produz, primeiro, uma porção significativa da espécie +1, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]^+$, e, após 4 dias, a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (Figura 5.27). Uma nova análise por troca catiônica de uma amostra diluída em água e

estocada por 3 meses, mostra que apenas 3,8% do ^{51}Cr permanece como espécies aniônicas/neutras.

Em uma das análises observa-se um pico adicional entre o das espécies aniônicas/neutras e 1+, enquanto nas demais análise verifica-se uma linha de base relativamente alta nesta região. Tal fato pode ser causado pela ocorrência de reações de aquação de espécies negativas Cr(III)-sulfato durante a análise, desde que há uma mudança do meio em relação à solução de estocagem. Isto também deve estar relacionado às grandes caudas observadas nesta região para o sistema com HCl.

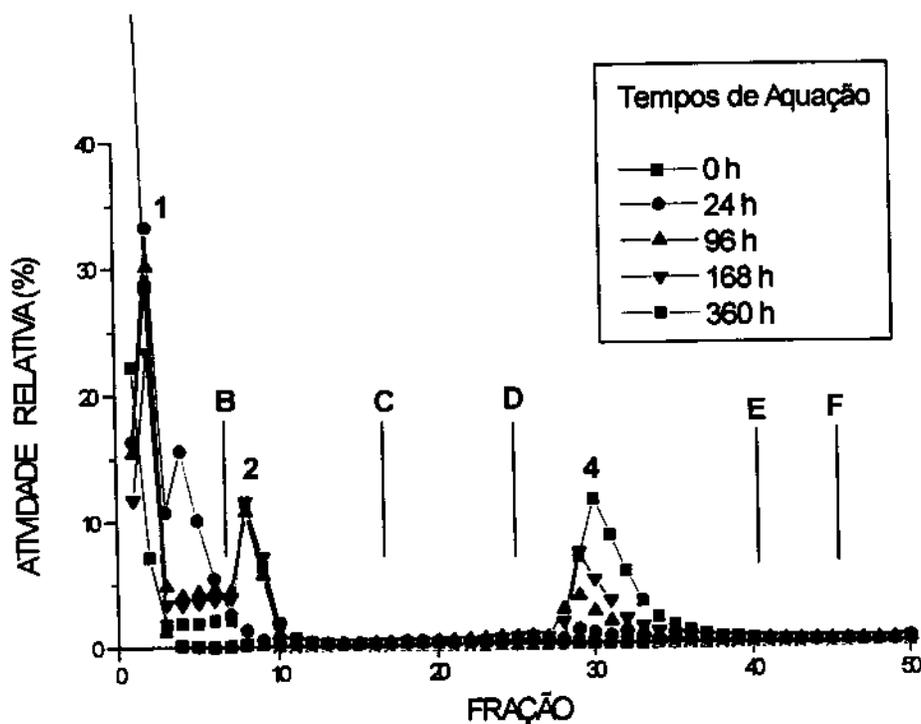


Figura 5.27: Estudo da aquação dos produtos da reação de $^{61}\text{Cr(VI)}$ de alta atividade específica e H_2SO_4 98% por Cromatografia de Troca Catiônica em coluna aberta. Tempo de contato: 60 min. Os tempos indicados na Figura são referentes ao período de aquação das amostras em H_2SO_4 $9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

5.2.6. Sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido Nítrico

Os resultados da análise do sistema $^{51}\text{Cr(VI)}$ - HNO_3 65% por cromatografia em coluna aberta, utilizando $^{51}\text{Cr(VI)}$ de alta atividade específica, mostram que, após 60 minutos de reação, a maior parte do ^{51}Cr (59,8%) está na forma de espécies 2+, enquanto 33,8% se apresenta na forma de espécies 3+ e apenas 0,3% como espécies aniônicas/neutras. A Figura 5.28 mostra a aquação relativamente rápida destas espécies, produzindo a espécie 3+. Uma característica importante é a quantidade relativamente alta (6,6%) de espécies que ficam retidas na resina após a passagem dos vários eluentes.

Os sistemas com $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ e HNO_3 possuem algumas características comuns: ambos produzem quantidades significativas de espécies 2+ e 3+, sendo que após diluição em água as espécies 2+ sofrem aquação relativamente rápida para produzir espécies 3+ (Figura 5.28). Outra característica comum entre os dois sistemas é a presença de certa quantidade de espécies poliméricas de Cr(III) (de 9 a 5%). Estas espécies não aparecem em quantidades significativas em nenhum dos outros sistemas Cr(VI) -ácido.

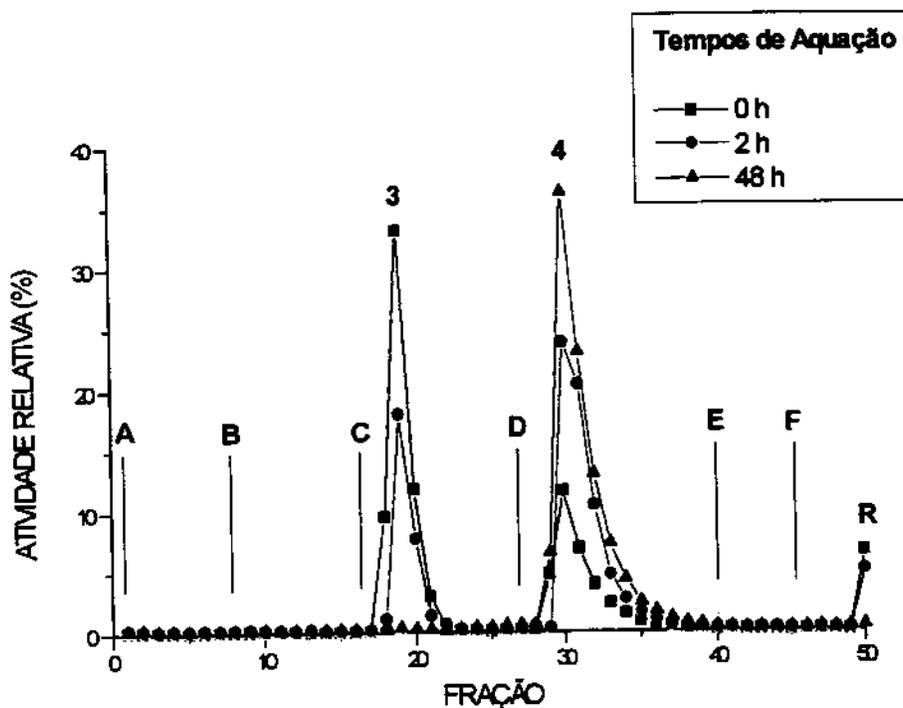


Figura 5.28: Estudo da aquação dos produtos da reação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ de alta atividade específica e HNO_3 65% por cromatografia de troca catiônica em coluna aberta. Tempo de contato: 60 min. Os tempos indicados na Figura são referentes ao período de aquação das amostras em HNO_3 $8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

5.2.7. Sumário: Sistemas $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Ácido Concentrado

Um sumário dos produtos das reações entre $^{51}\text{Cr(VI)}$ de alta atividade específica e vários ácidos concentrados, bem como os processos de aquação, é apresentado na Tabela 5.3, através da qual se pode ter uma visão mais global dos processos estudados.

Tabela 5.3: Distribuição das espécies, em %, geradas nos sistemas $^{51}\text{Cr(VI)}$ de alta atividade específica - Ácido.

Ácido	t (conc)	t (dil)	Método	A+N	1+	2+	3+	R
HCl	1 h	0	CTC	85,4	9,7	3,8	0,8	0,3
HCl	1 h	0	CLAE	96,4	2,1	1,1	0,3	---
HCl	1 h	2 h	CTC	53,2	10,6	35,2	0,8	0,3
HCl	1 h	24 h	CTC	6,1	1,5	88,0	3,9	0,5
HCl	1 h	48 h	CTC	1,0	0,4	89,7	8,3	0,7
HCl	1 h	72 h	CTC	0,4	0,3	85,6	13,0	0,7
HCl	1 h	168 h	CTC	0,2	0,3	71,0	27,6	0,9
HCl	840 h	0	CTC	80,9	11,8	7,3	---	---
HClO ₄	5 min	0	CTC	3,5	2,7	23,7	68,0	2,0
HClO ₄	5 min	0	CLAE	5,1	---	20,4	71,7	2,8
HClO ₄	5 min	2 h	CTC	2,6	2,5	21,5	72,2	1,3
HClO ₄	5 min	96 h	CTC	1,8	4,1	16,1	75,2	2,7
HClO ₄	25 min	0	CTC	0,6	2,9	14,0	82,5	---
HClO ₄	1 h	0	CLAE	5,9	---	9,5	82,2	2,3
HF	1 h	0	CTC	90,8	4,6	2,3	1,5	0,7
HF	1 h	0 h	CLAE	89,6	4,1	3,0	1,4	2,0
HF	1 h	2 h	CTC	85,1	8,4	4,5	1,3	0,6
HF	1 h	72 h	CTC	85,5	8,6	4,5	0,9	0,5
HF	1 h	192 h	CTC	80,9	13,8	2,8	0,9	0,5
H ₂ SO ₄	1 h	0	CTC	99,5	0,4	---	0,1	---
H ₂ SO ₄	1 h	24 h	CTC	60,3	35,0	1,6*	3,1	< 0,1
H ₂ SO ₄	1 h	96 h	CTC	66,9	17,1	2,7*	13,1	0,2
H ₂ SO ₄	1 h	168 h	CTC	54,0	21,0	2,1*	22,9	0,1
H ₂ SO ₄	1 h	360 h	CTC	38,5	19,9	---	41,4	0,2
H ₂ SO ₄	1 h	504 h	CTC	29,3	22,1	---	48,4	0,2
H ₂ SO ₄	24 h	0	CTC	99,8	0,2	---	---	---
CF ₃ SO ₃ H	1 h	0	CTC	13,7	1,7	27,6	47,6	9,4
CF ₃ SO ₃ H	1 h	2 h	CTC	8,4	2,1	6,6	78,6	6,3
CF ₃ SO ₃ H	1 h	24 h	CTC	3,3	2,2	1,8	86,4	6,2
CF ₃ SO ₃ H	1 h	72 h	CTC	1,9	1,6	1,2	90,3	5,0
CF ₃ SO ₃ H	1 h	120 h	CTC	1,8	1,5	1,7	90,1	4,8
HNO ₃	1 h	0	CTC	0,3	0,3	59,0	33,8	6,6
HNO ₃	1 h	2 h	CTC	0,5	0,2	28,9	65,4	5,0
HNO ₃	1 h	48 h	CTC	0,2	---	1,4	98,0	0,4

* ruído (talvez cauda frontal do pico da espécie 3+)

t(conc): tempo de contato do $^{51}\text{Cr(VI)}$ com o ácido concentrado; t(dil): tempo decorrido após a diluição da alíquota concentrada em água; A+N: espécies aniônicas e neutras; R: espécies poliméricas de Cr(III), com carga >3+. CTC: cromatografia de troca catiônica em coluna aberta; CLAE: cromatografia líquida de alta eficiência por troca catiônica.

5.3. Estudo de Sistemas $^{51}\text{CrO}_3$ - Ácido

5.3.1. Estudo do Comportamento de $^{51}\text{CrO}_3$ em HCl 37%

O $^{51}\text{CrO}_3$ se solubiliza totalmente no ácido (128,5 mg de $^{51}\text{CrO}_3$ em 2,00 mL de HCl 37%, $[\text{Cr(VI)}] = 1,24 \text{ mol L}^{-1}$) dando uma solução vermelha escura, que libera densos fumos vermelhos, provavelmente de cloreto de cromila, CrO_2Cl_2 . A solução começa a se tornar verde após 15 minutos de contato e, após 45 minutos, não se observam mais fumos vermelhos, que se condensaram nas paredes do recipiente e também se tornaram verdes. Na análise por cromatografia de troca catiônica, nota-se que são formadas principalmente espécies neutras, que sofrem aquação, quando diluídas em água, para formar espécies 2+ e 3+ (Figuras 5.29 a 5.33).

Na amostra coletada 15 minutos após o início da reação (Figura 5.29), as frações de espécies aniônicas/neutras têm coloração amarela, indicando fortemente a presença de espécies de Cr(VI). Nas amostras coletadas a partir de 30 minutos esta coloração desaparece e, pelo comportamento de aquação das espécies observadas (Figuras 5.30 a 5.32), pode-se deduzir que a espécie obtida nestas amostras é o $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, que sofre aquação para produzir as espécies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

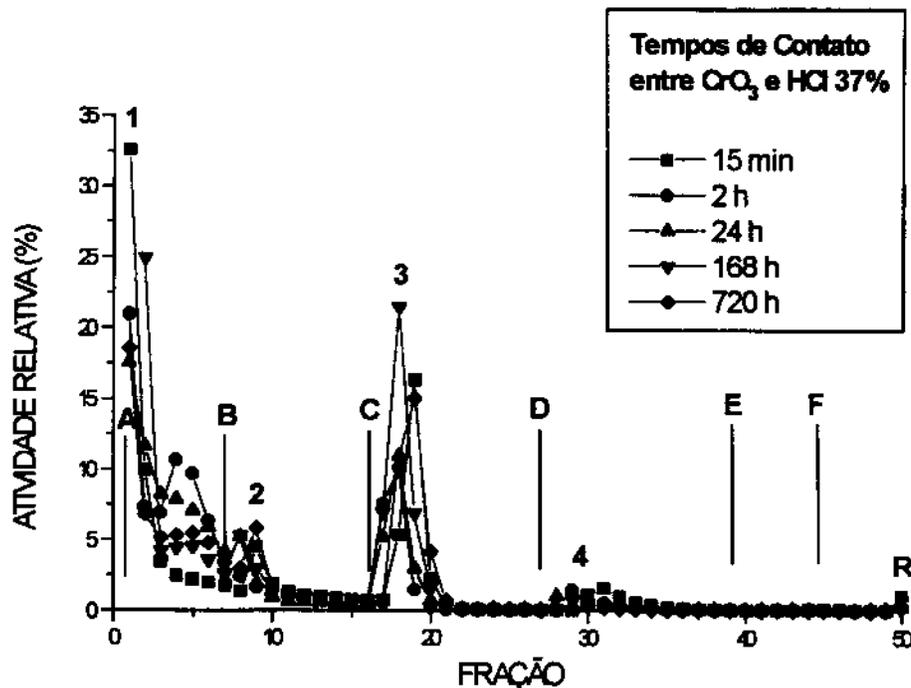


Figura 5.29: Especiação dos produtos da reação de $^{51}\text{CrO}_3$ e HCl 37% por Cromatografia de Troca Catiônica a baixa pressão após períodos definidos de reação. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

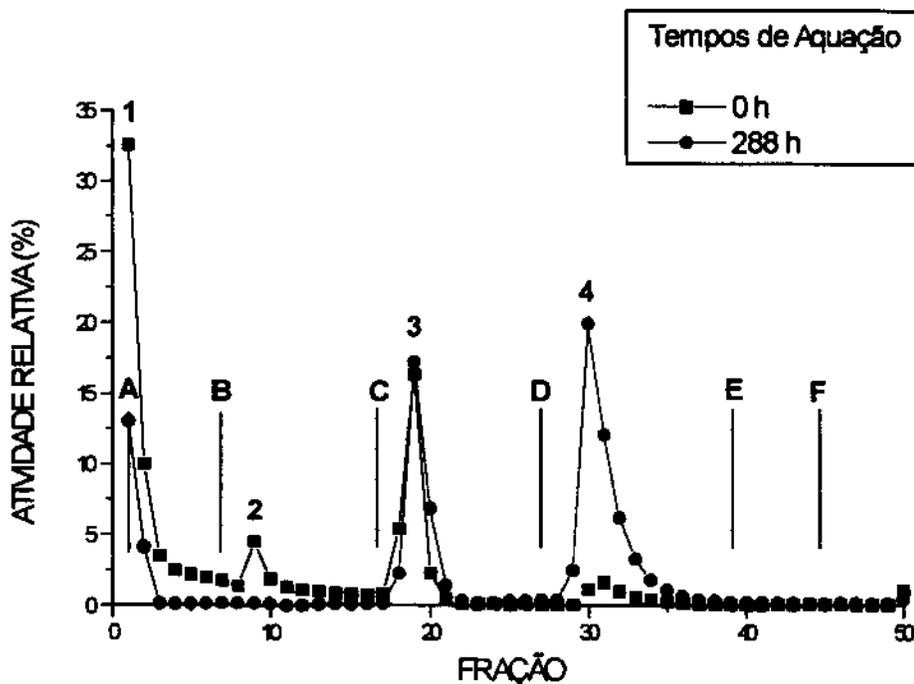


Figura 5.30: Especiação dos produtos da reação de $^{51}\text{CrO}_3$ e HCl 37% por Cromatografia de Troca Catiônica a baixa pressão após períodos definidos de aquação pós-redução. Tempo de contato: 15 min. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

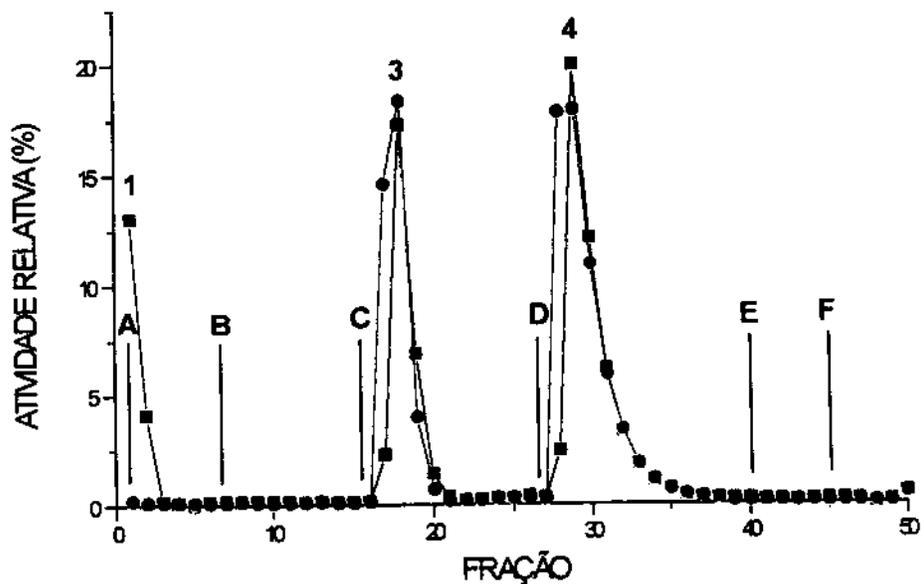


Figura 5.31: Especiação dos produtos da reação de $^{51}\text{CrO}_3$ e HCl 37% por Cromatografia de Troca Catiônica em coluna aberta após 288 h de aquação pós-redução. Tempo de contato: ■ 15 min; ● 4 h. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

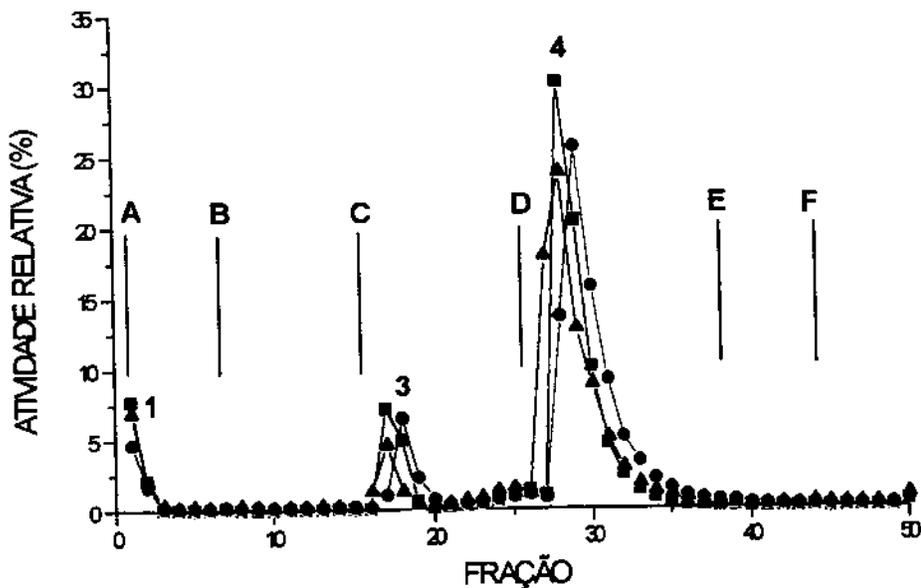


Figura 5.32: Especiação dos produtos da reação de $^{51}\text{CrO}_3$ e HCl 37% por Cromatografia de Troca Catiônica em coluna aberta após períodos definidos de reação e aquação pós-redução. Tempos de contato e de aquação pós-reação: ■ 30 min / 720 h; ● 45 min / 840 h; ▲ 60 min / 840 h. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

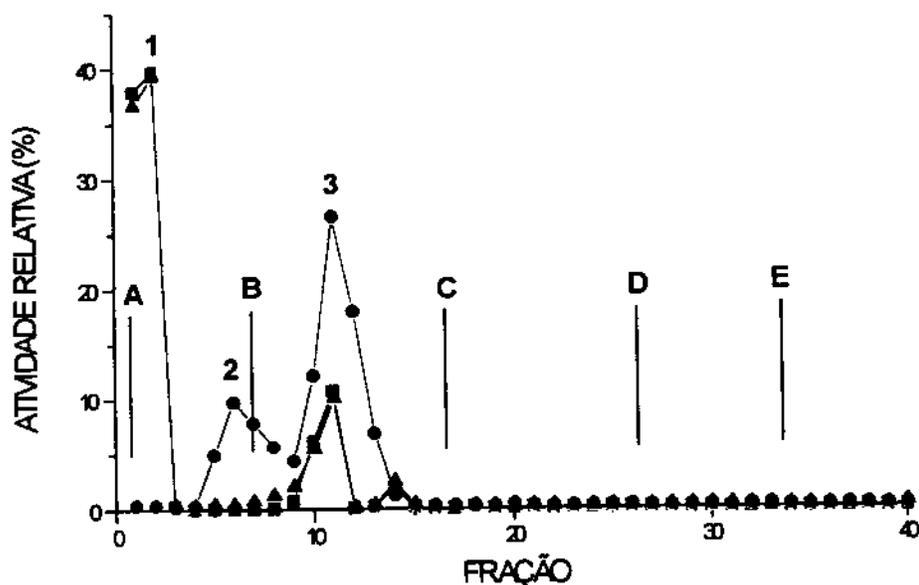


Figura 5.33: Especificação dos produtos da reação de $^{51}\text{CrO}_3$ e HCl 37% por CLAE de troca catiônica após períodos definidos de reação e aquação pós-redução. Tempos de contato e de aquação pós-reação: ■ 168 h / 0 h; ● 3 h / 336 h; ▲ 336 h / 0 h. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

5.3.2. Estudo do Comportamento de CrO_3 em HClO_4 70%

Os resultados, para o experimento com $^{51}\text{CrO}_3$ sólido em HClO_4 70%, no qual não ocorre solubilização visível de CrO_3 , mostram que 98,0% do ^{51}Cr é eluído na forma de Cr(III) monomérico ($\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$), sendo encontrada uma pequena parte (1,7%) do ^{51}Cr na forma de um complexo de cromo de carga 1+ (Figura 5.34.). Além disso, verifica-se que apenas 0,28% do ^{51}Cr total estava na forma de Cr(VI), resultado consistente com aquele obtido pela análise por precipitação de PbCrO_4 (0,30%) [81], mostrando que o CrO_3 que se solubiliza no ácido concentrado à temperatura ambiente é prontamente reduzido a Cr(III).

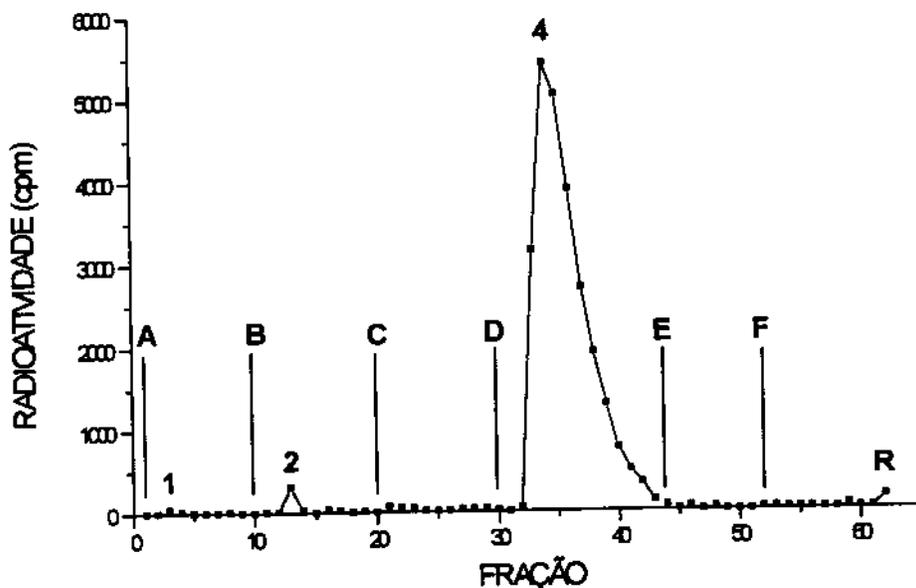


Figura 5.34: Especificação dos produtos da reação de $^{51}\text{CrO}_3$ e HClO_4 , 70% por Cromatografia de Troca Catiônica em coluna aberta. Tempo de contato: 12 h. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.1..

5.3.3. Estudo do Comportamento de CrO_3 em HNO_3 65%

Neste sistema, no qual uma parte significativa do $^{51}\text{CrO}_3$ adicionado ao ácido se solubiliza (103,1 mg de $^{51}\text{CrO}_3$ em 2,00 mL de HNO_3 65%) produzindo uma solução vermelha terrosa ($[\text{Cr(VI)}]$ no ácido $\approx 0,5 \text{ mol L}^{-1}$), verifica-se que apenas uma pequena parte do CrO_3 sofre redução. A constituição da fração aniônicas/neutras, que possui coloração amarela, não se altera mesmo quando diluída em água e analisada após 6 horas. A Figura 5.35. mostra a separação das espécies de Cr(III) produzidas na redução. Observa-se que a espécie majoritária é o $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (com abundâncias de 1,2 a 2,1%) e que à medida que o tempo de reação entre o CrO_3 e o ácido aumenta, a proporção das espécies retidas na coluna diminuem, enquanto as proporções das espécies 1+ e 2+ também aumentam.

A Figura 5.36 mostra que, quando o Cr(III) é formado na reação entre $^{51}\text{CrO}_3$ e HNO_3 concentrado, ele já está principalmente na forma hexaaquo. Um pequeno pico de espécies 2+ desaparece após 360 h de aquação produzindo a forma 3+, o que sugere que esta espécie é o mononitratopentaaquocromo(III), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}_3]^{2+}$.

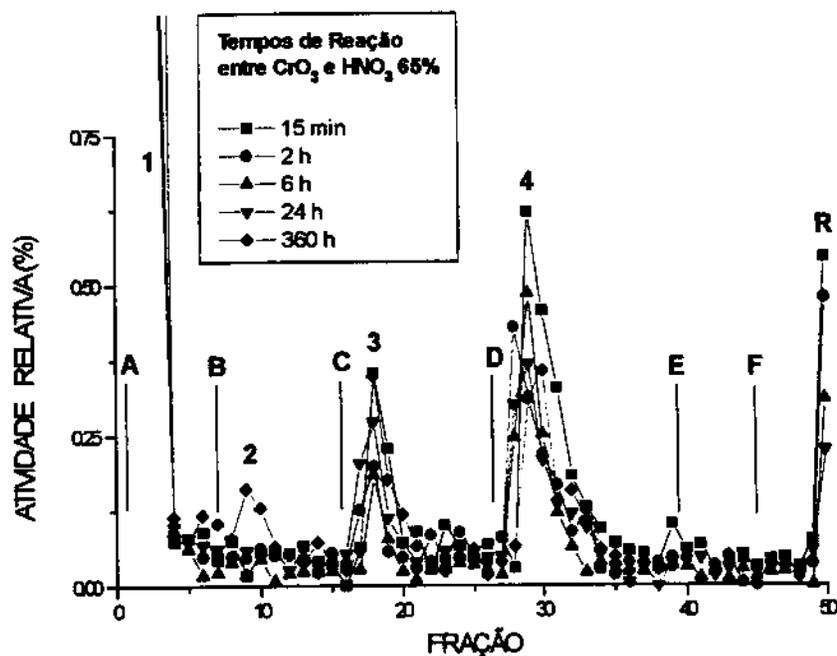


Figura 5.35: Especificação dos produtos da reação de $^{51}\text{CrO}_3$ e HNO_3 65% por Cromatografia de Troca Catiônica a baixa pressão após períodos definidos de reação. Os tempos de contato são indicados na Figura. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

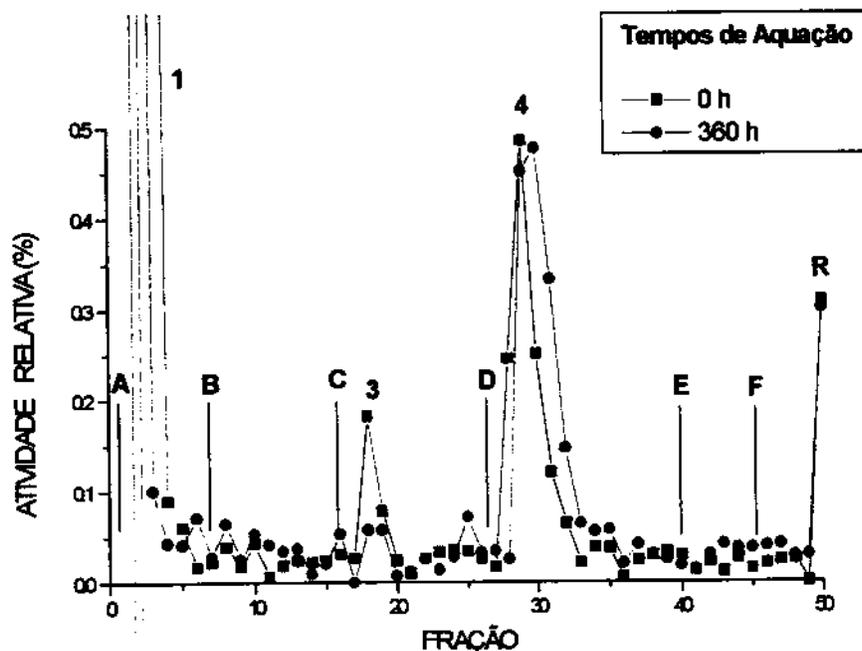


Figura 5.36: Especificação dos produtos da reação de $^{51}\text{CrO}_3$ e HNO_3 65% por Cromatografia de Troca Catiônica a baixa pressão após períodos definidos de aquação pós-redução. Tempo de contato: 360 min. Identificação dos picos e eluentes na Tabela 5.1.

5.3.4. Sumário: Reações entre $^{51}\text{CrO}_3$ e Ácidos Concentrados

A Tabela 5.4. sumariza os resultados obtidos nos estudos de reações entre $^{51}\text{CrO}_3$ e ácidos concentrados.

Tabela 5.4.: Distribuição das espécies, em %, geradas nos sistemas $^{51}\text{CrO}_3$ - Ácido.

Ácido	t (conc)	t (dil)	Método	A/N	1+	2+	3+	R
HCl	15 min	0	CTC	56,3	12,9	24,7	5,1	1,1
HCl	2 h	0	CTC	76,0		19,8	3,9	0,3
HCl	24 h	0	CTC	75,7		20,6	3,6	0,2
HCl	168 h	0	CTC	45,0	15,0	37,9	1,9	0,2
HCl	168 h	0	CLAE	79,8	—	18,1	2,1	—
HCl	720 h	0	CTC	53,6	13,0	31,8	1,4	0,2
HCl	15 min	288 h	CTC	18,1	0,8	29,2	51,3	0,5
HCl	30 min	720 h	CTC	10,0	—	13,4	76,1	0,4
HCl	45 min	840 h	CTC	6,2	—	11,2	82,2	0,4
HCl	1 h	840 h	CTC	9,4	—	7,4	82,4	0,8
HCl	3 h	240 h	CLAE	—	—	33,1	66,9	—
HCl	4 h	288 h	CTC	0,2	0,1	38,4	60,8	0,4
HClO_4	12 h	0	CTC	0,3	1,7	—	98,0	—
HNO_3	15 min	0	CTC	96,5	—	0,9	2,1	0,5
HNO_3	2 h	0	CTC	97,3	—	0,8	1,4	0,5
HNO_3	6 h	0	CTC	98,1	—	0,4	1,2	0,3
HNO_3	24 h	0	CTC	97,6	—	0,8	1,4	0,2
HNO_3	360 h	0	CTC	96,8	0,7	1,0	1,3	0,2
HNO_3	6 h	360 h	CTC	97,9	—	—	1,8	0,3

t(conc): tempo de contato do $^{51}\text{Cr(VI)}$ com o ácido concentrado; t(dil): tempo decorrido após a diluição da alíquota concentrada em água; A/N: espécies aniônicas e neutras; pol.: espécies poliméricas de Cr(III), com carga >3+. CTC: cromatografia de troca catiônica em coluna aberta; CLAE: cromatografia líquida de alta eficiência por troca catiônica.

5.4. Aplicação de Métodos Quimiométricos a Dados Cinéticos Obtidos por Espectrofotometria UV/Vis

5.4.1. Estudo da Reação entre Cr(VI) e HCl

Para o estudo deste sistema, foram obtidas as variações espectrais das soluções de Cr(VI) em HCl com o tempo, as quais posteriormente foram tratadas por métodos quimiométricos. A Tabela 5.5 mostra as concentrações das soluções estudadas.

Tabela 5.5: Concentrações de Cr(VI) e HCl utilizadas no estudo espectrofotométrico.

Solução	[Cr(VI)] (mol L ⁻¹)	[HCl] (mol L ⁻¹)
A	$1,0 \times 10^{-3}$	6,0
B	$5,0 \times 10^{-4}$	3,0
C	$1,0 \times 10^{-4}$	3,0
D	$5,0 \times 10^{-5}$	6,0
E	$2,0 \times 10^{-2}$	≈ 12

Para a solução **A**, observa-se que ocorre uma lenta diminuição da absorvância nos máximos de absorção, sem que o perfil do espectro mude de forma significativa (Figura 5.37).

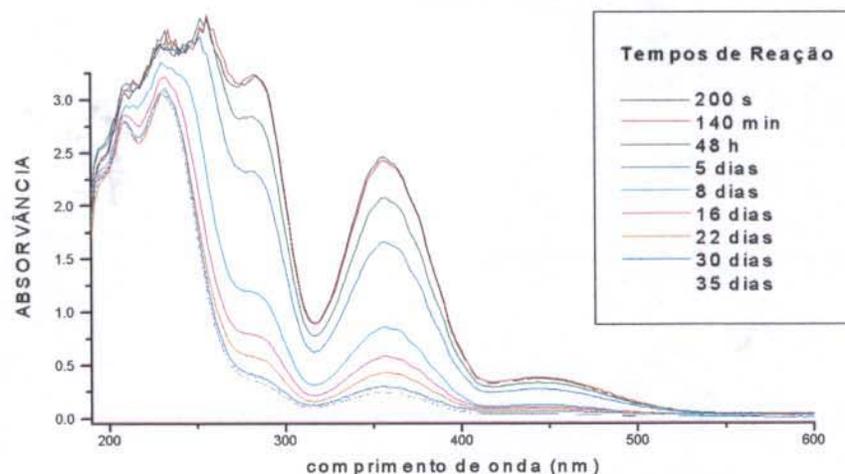
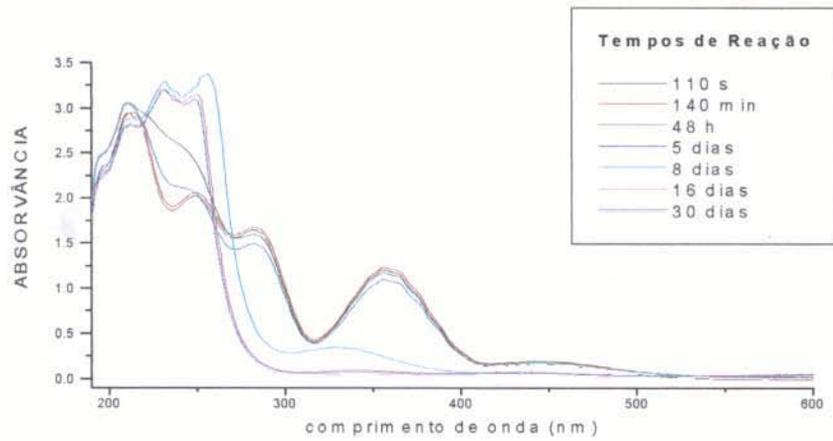


Figura 5.37: Variação espectral com o tempo de uma solução de Cr(VI) $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em HCl 6,0 mol L⁻¹.

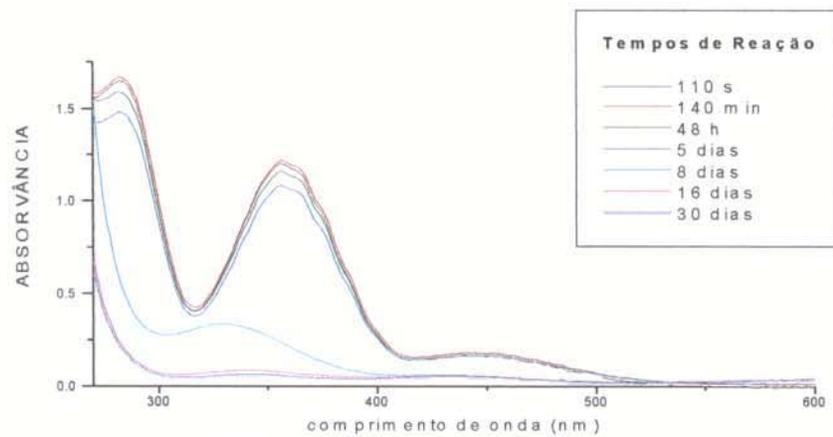
Deste modo, após 35 dias a absorvância a 356 nm é de apenas 10% do valor obtido no espectro inicial (200 s), mas não há deslocamento do máximo. Nota-se também que uma queda mais acentuada no valor de absorvância ocorre no período entre 5 e 8 dias de reação. Outros máximos, localizados em 282 e 444 nm, também não sofrem deslocamento, havendo apenas um descréscimo na absorvância. Após 16 dias, torna-se proeminente um pico a 230-232 nm, o qual permanece praticamente sem alterações na absorvância até 35 dias.

Já no caso da solução **B** (Figura 5.38), a diminuição da absorvância ocorre sem grandes alterações no perfil do espectro até 5 dias depois da preparação da solução. Neste período, a absorvância a 356 nm cai a 89,4% do valor inicial. A partir deste ponto há uma mudança profunda do espectro, com um aumento significativo na absorvância entre 230 e 260 nm e uma grande diminuição da absorvância em 356 nm, com o deslocamento do máximo para 330 nm. Após 16 dias, observa-se novo deslocamento do máximo de absorção, desta vez para 342 nm. Este novo máximo se mantém até 35 dias após o início das medidas.

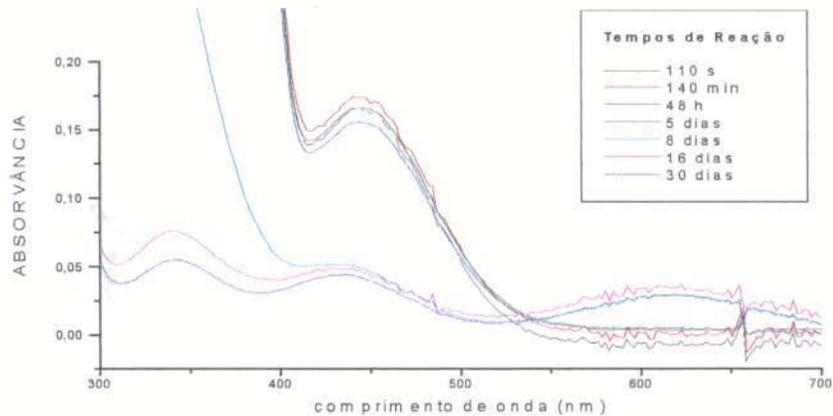
Um segundo máximo, observado em 440 nm (Figura 5.38c) também é ligeiramente deslocado para 434 nm após 22 dias e um terceiro pico pode ser notado a cerca de 610 nm nos espectros obtidos após um período de 8 dias de reação. Este último máximo de absorção é de Cr(III) e pode ser atribuído à espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, como será visto adiante.



(a)



(b)

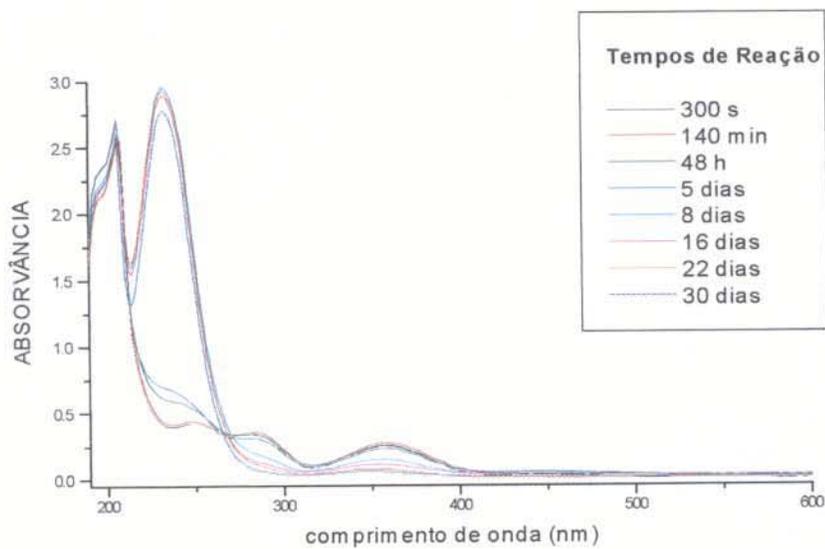


(c)

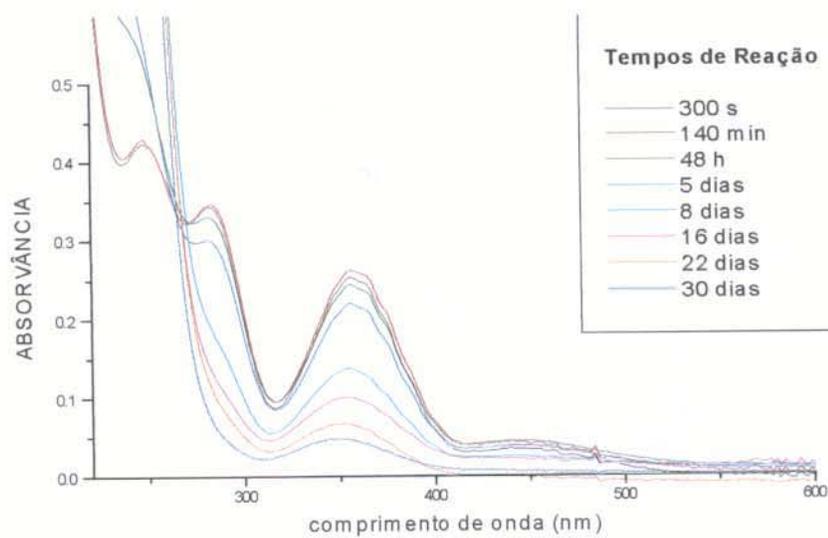
Figura 5.38: Variação espectral com o tempo de uma solução de Cr(VI) $5,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} em HCl $3,0$ mol L^{-1} , (a) espectros entre 190 e 600 nm, (b) espectros entre 270 e 600 nm, (c) detalhe dos espectros entre 300 e 700 nm.

Para a solução C, a absorvância do máximo a 356 nm também diminui com o tempo e, após 5 dias de reação, o valor obtido é de 85,9% do inicial (Figura 5.39). Depois desse período, o máximo começa a se deslocar levemente e, após 35 dias, o mesmo se encontra em 346 nm. O pico em 282 nm desaparece após 5 dias, coincidentemente com o aparecimento de um novo e proeminente pico em 232 nm, o qual não é atribuível a espécies de Cr(VI) ou Cr(III) relatadas na literatura. Um outro máximo a 248 nm é observado nos espectros obtidos até 140 minutos. Depois desse período, o pico perde a definição mas permanece como um “ombro” até 5 dias, quando então desaparece totalmente, também coincidentemente com a aparição do máximo a 232 nm. Os picos a 282 e 248 nm e os seus desaparecimentos com o tempo também foram relatados por Lukkari [170] para soluções de Cr(VI) $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em HCl 3,0 e 6,0 mol L⁻¹, respectivamente. Além disso, o pico a 248 nm é muito similar ao do espectro atribuído ao íon superoxocromo(III), CrO_2^{2+} , que teria máximos de absorvância a 247 nm ($\epsilon = 7400 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e 290 nm ($\epsilon = 3100 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [171], sendo que este último pico, de menor absorvância, poderia estar encoberto nos espectros observados neste trabalho.

Para a solução D (Figura 5.40), a mais diluída em Cr(VI), observa-se um comportamento similar ao da solução C. O máximo a 356 nm decresce com o tempo e perde a definição após 8 dias, quando a absorvância já é praticamente zero. Os picos a 248 e 282 nm também são observados apenas nos primeiros espectros, sendo que após 48 h ocorre a mudança drástica do perfil espectral na região do UV com a formação de um grande pico a 232 nm. É interessante notar que o tempo necessário para a ocorrência da alteração brusca do espectro é menor neste caso, em que se tem a menor concentração de Cr(VI) e a maior concentração de HCl.

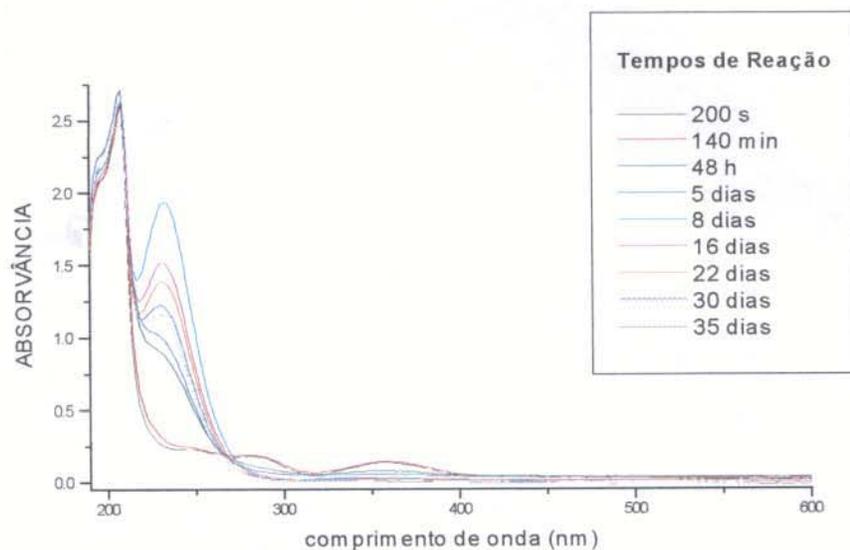


(a)

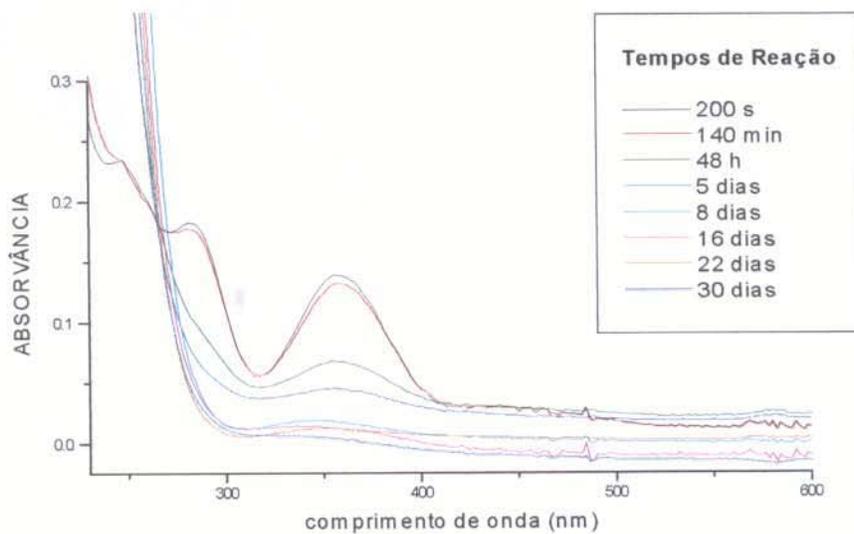


(b)

Figura 5.39: Variação espectral com o tempo de uma solução de Cr(VI) $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} em HCl $3,0$ mol L^{-1} , (a) espectros entre 190 e 600 nm, (b) espectros entre 270 e 600 nm.



(a)



(b)

Figura 5.40: Variação espectral com o tempo de uma solução de Cr(VI) $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em HCl $12,0 \text{ mol L}^{-1}$, (a) espectros entre 190 e 600 nm, (b) espectros entre 270 e 600 nm.

A Figura 5.41 mostra a variação espectral com o tempo para a solução E, Cr(VI) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl 37% ($\approx 12 \text{ mol L}^{-1}$).

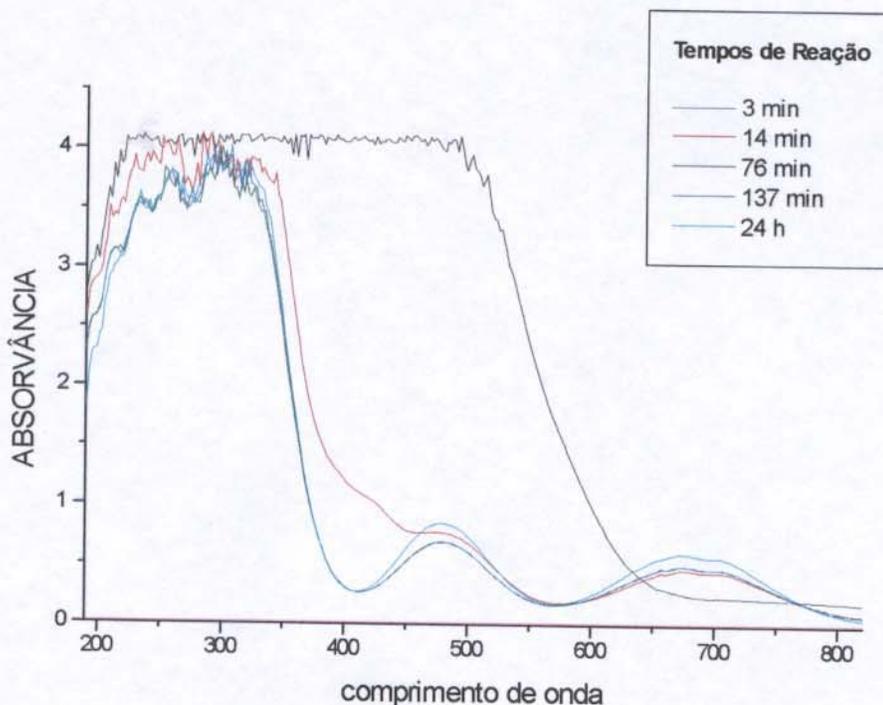


Figura 5.41: Variação espectral com o tempo de uma solução de Cr(VI) $5,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} em HCl $6,0$ mol L^{-1} .

Verifica-se que após 2 horas de reação a alta absorvância inicial decresce acentuadamente, exceto na região entre 200 e 350 nm, e que são formados picos em 478 e 672 nm. Estes máximos de Cr(III) estão, provavelmente, relacionados à formação da espécie $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$, que também é observada por via cromatográfica.

A fim de se estimar o número e a concentração relativa das espécies presentes nestes sistemas e de se obter seus espectros puros, os dados espectrofotométricos obtidos no estudo das soluções aquosas de Cr(VI) em ácido clorídrico foram então submetidos à análise de fatores do modo Q de Imbrie, seguida pelas rotações varimax e projeção oblíqua de Imbrie, combinada com o método da matriz K (veja seção 2.4.).

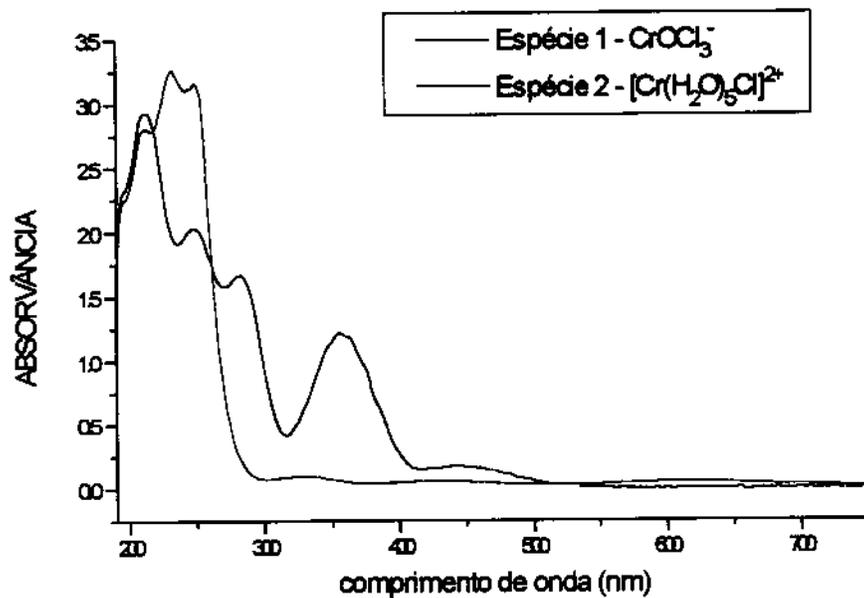
A análise de fatores para a fase inicial da reação (até 4200 s), utilizando os espectros tomados entre 190 e 748 nm (280 variáveis), mostra que um modelo de 2 fatores é adequado para todas as soluções estudadas, sendo que a variância

explicada por este modelo variou entre 99,837 e 99,943%. Estes resultados nos sugerem a presença de apenas duas espécies em equilíbrio, em todas soluções estudadas.

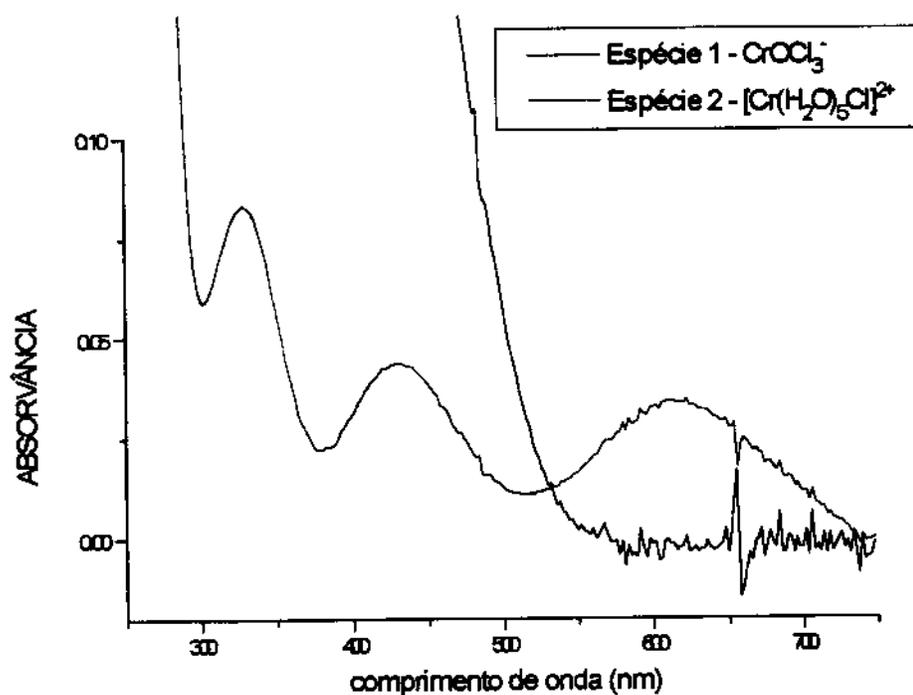
Através do cálculo da matriz K (baseada na lei de Beer-Lambert), chegaram-se aos espectros destas duas espécies puras, mostrados na Figura 5.42 para a solução B. Com base nestes dados, atribuiu-se as espécies, CrO_3Cl^- (com máximos em 248, 282, 356 e 444 nm) e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ (com máximos em 430 e 610 nm) aos espectros obtidos, conforme sugere a literatura [67,170,172-174]. Um terceiro máximo, a 330 nm, é observado para a segunda espécie, mas não pode ser atribuído a espécies de Cr(III) ou Cr(VI) com base na literatura.

Em alguns casos, quando se aplica um modelo de 3 fatores, obtém-se um terceiro espectro, relativamente diferente daqueles indicados na Figura 5.42, como mostra a Figura 5.43 para a solução B. Neste caso, a variância explicada foi de 99,985%, mostrando indícios da presença de uma espécie intermediária não identificada.

As curvas cinéticas obtidas no sistema Cr(VI)-HCl a 350 e 440 nm (máximos de absorção do HCrO_4^-) são mostradas nas Figuras 5.44 e 5.45, exceto para o sistema envolvendo HCl 37%. Verifica-se que a velocidade da reação total é maior quando as concentrações de HCl são maiores e as concentrações de Cr(VI) são menores. Nota-se também que as curvas de redução de Cr(VI) em HCl tem um perfil bastante diferente das curvas de redução em HClO_4 [4] e em HNO_3 [11].



(a)



(b)

Figura 5.42: Espectros obtidos através do método da matriz K para as espécies presentes na solução B: (a) modelo de 2 espécies; (b) "Zoom" dos espectros anteriores.

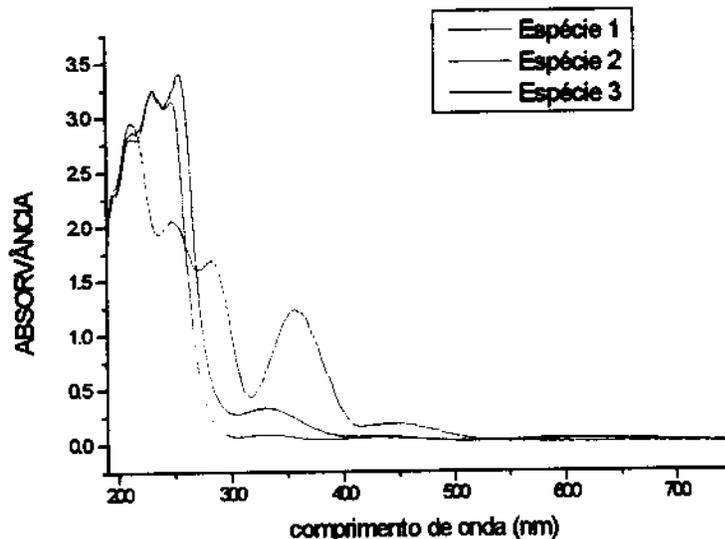


Figura 5.43: Espectros obtidos através do método da matriz K para as espécies presentes na solução B: modelo de 3 fatores.

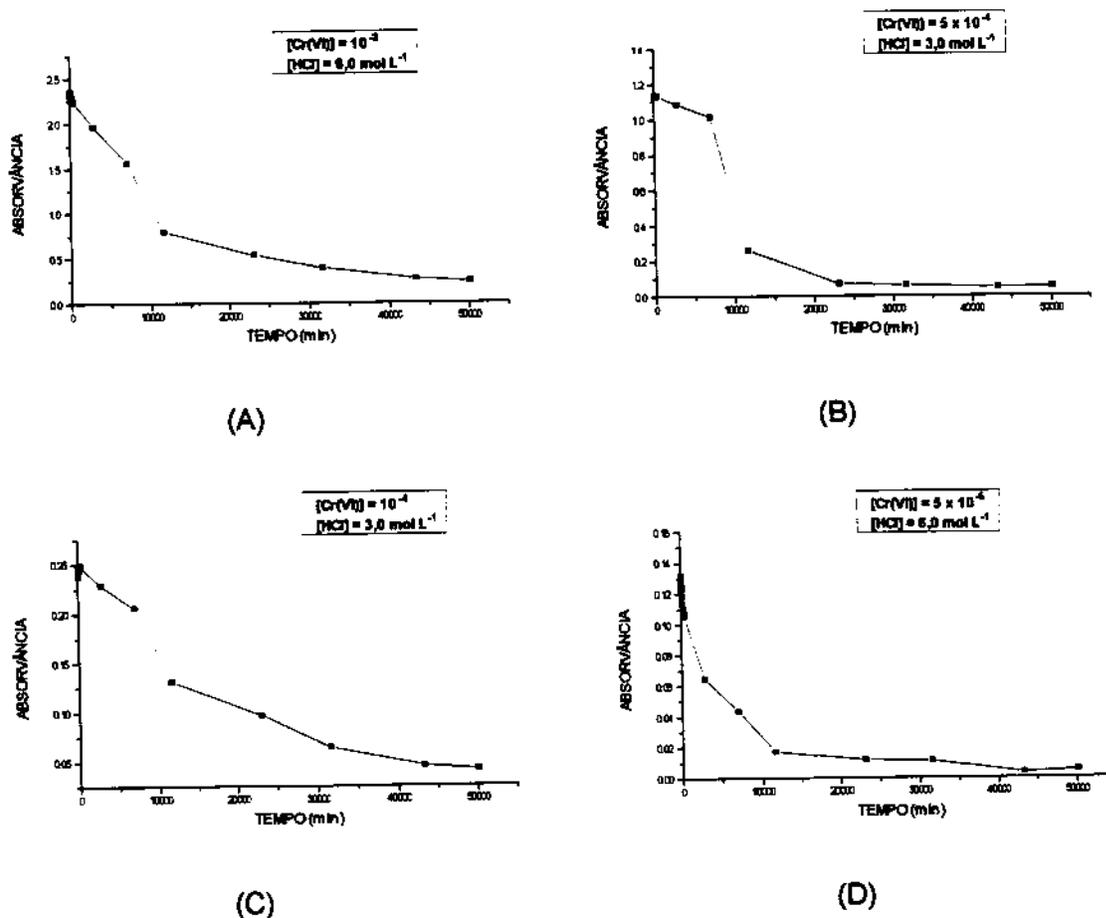


Figura 5.44: Curvas cinéticas obtidas a 350 nm para a reação entre Cr(VI) e HCl.

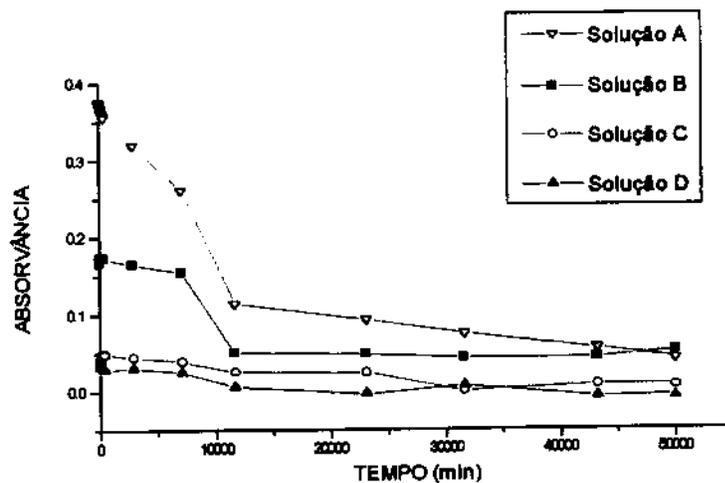


Figura 5.45: Curvas cinéticas obtidas a 440 nm para a reação entre Cr(VI) e HCl.

5.4.2. Estudo da Aqueção de Cloreto de Cromo(III)

Um resumo dos resultados do estudo da variação espectral de uma solução de cloreto de cromo(III) $0,1018 \text{ mol L}^{-1}$ com o tempo é mostrado na Figura 5.46.

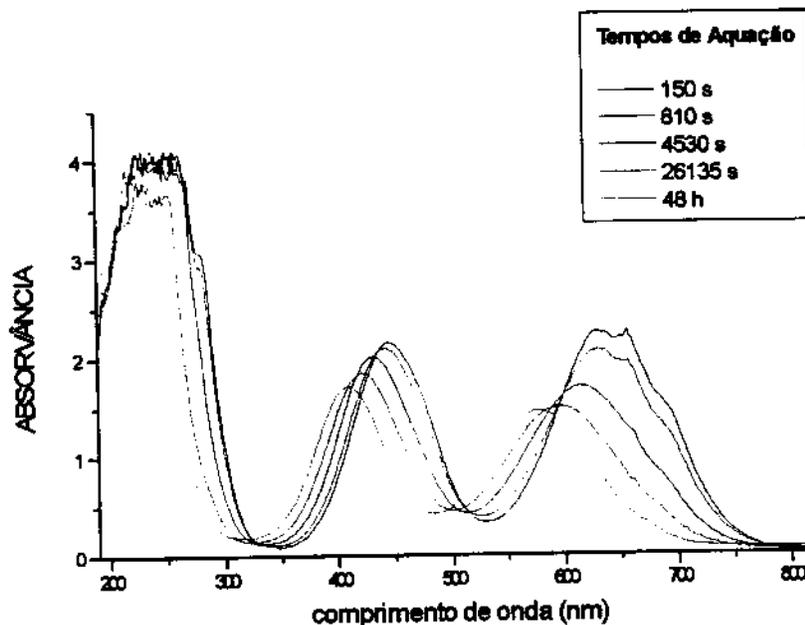


Figura 5.46: Espectros UV-Visível de uma solução $0,1018 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de cromo(III), obtidos após tempos determinados de aqueção.

Nota-se que o máximo, inicialmente em 446 nm, é deslocado para 410 nm após 48 h da preparação da solução e que a absorvância no ponto máximo diminui. O máximo a 630 nm também sofre um deslocamento hipsocrômico para 576 nm, observando-se uma queda acentuada na absorvância do ponto máximo. Estes deslocamentos são os resultados da reação de aquação que a espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ sofre quando em solução aquosa [172,173].

Para a solução $0,5000 \text{ mol L}^{-1}$, verificam-se valores muito altos de absorvância nas faixas entre 190 e 300 nm, 400 e 500 nm e 570 e 720 nm, não sendo possível a identificação dos máximos de absorvância desta solução. Observa-se, porém, que o ponto mínimo, inicialmente em 346 nm, é deslocado para 316 nm após 48 h de aquação, com um considerável aumento na absorvância do ponto mínimo. O mínimo a 530 nm também sofre um deslocamento e vai a 496 nm.

O estudo com as soluções $1,022 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,193 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ é prejudicado pela baixa absorvância observada para as soluções, especialmente a mais diluída. Contudo, ainda pode-se observar, para a solução $1,022 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, a ocorrência de deslocamento das bandas de 444 para 412 nm e de 636 para 576 nm, após 48 h de aquação. Outro fato interessante é o aumento bastante significativo da absorvância que acompanha estes deslocamentos, provavelmente devido à formação de espécies hidrolíticas de cromo(III), que conferem uma maior turbidez a estas soluções, quando as mesmas são estocadas por 48 h.

No tratamento quimiométrico dos dados das variações espectrais destas soluções de cloreto de cromo(III), verifica-se que, na região entre 190 e 748 nm, a análise de fatores mostra a presença de apenas duas espécies em equilíbrio. As concentrações relativas das espécies formadas em função do tempo, obtidas pela análise de fatores para a solução $0,1018 \text{ mol L}^{-1}$, entre 190 e 748 nm, são mostradas na Tabela 5.6 e na Figura 5.47 (até 30.000 s).

Não foi possível obter bons resultados no tratamento quimiométrico para as soluções $0,5000 \text{ mol L}^{-1}$ (absorvâncias muito altas), $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ (absorvâncias muito baixas), devido à grande quantidade de "ruído" presente nos dados.

Porém, quando se aplica o mesmo tratamento quimiométrico aos dados obtidos entre 270 e 810 nm, um modelo de 3 fatores (espécies) mostrou-se o mais adequado para $[\text{Cr(III)}] = 0,1018 \text{ mol L}^{-1}$, explicando 99,922% da variância. Esta diferença pode ser explicada pela maior quantidade de ruído presente nos dados entre 190 e 748 nm, notadamente na região entre 190 e 250 nm. As concentrações relativas das espécies formadas em função do tempo, obtidas pela análise de fatores, para a solução $0,1018 \text{ mol L}^{-1}$, entre 270 e 810 nm, são mostradas na Tabela 5.7 e na Figura 5.48 (até 30.000 s).

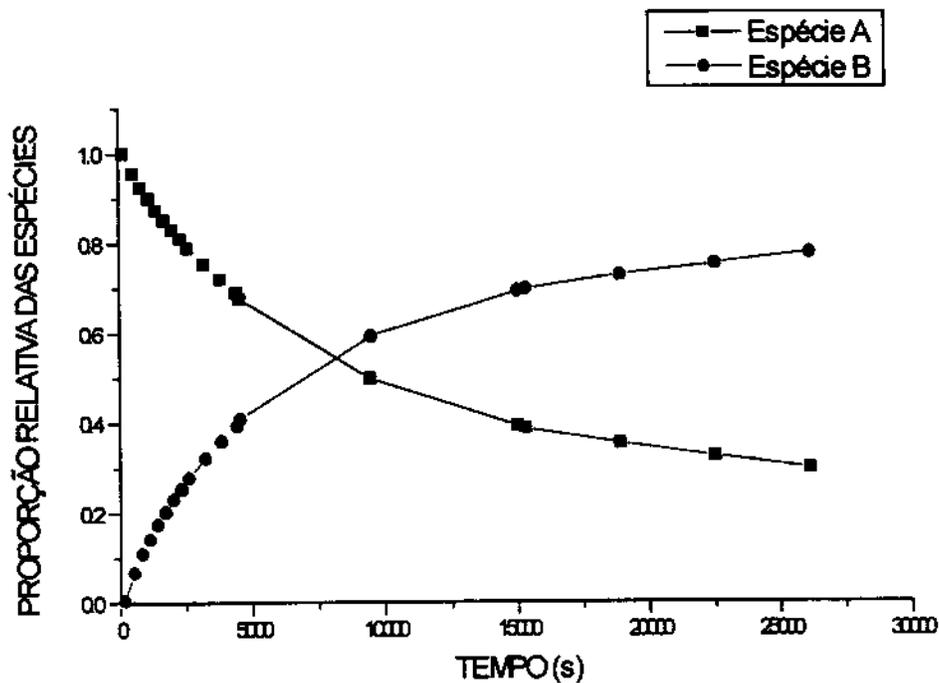


Figura 5.47 : Distribuição das espécies obtida pelo modelo de 2 fatores. Estudo dos espectros entre 190 e 748 nm.

Tabela 5.6: Modelo de 2 fatores para a distribuição relativa das espécies presentes em uma solução $0,1018 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de cromo(III), em função do tempo de aquação. Estudo dos espectros entre 190 e 748 nm.

Tempo (s)	Espécie A	Espécie B
150	1	0
510	0.95601	0.06355
810	0.92518	0.10598
1110	0.9009	0.13842
1410	0.87539	0.1714
1710	0.85295	0.19979
2010	0.83111	0.2268
2310	0.81144	0.25064
2610	0.79047	0.27571
3210	0.75351	0.31872
3810	0.72026	0.35639
4410	0.69001	0.39006
4530	0.67588	0.40533
9455	0.4992	0.58888
15017	0.39336	0.68952
15335	0.38852	0.69393
18935	0.3546	0.72464
22535	0.32669	0.74954
26135	0.29956	0.77328
172800	0	1

Tabela 5.7: Modelo de 3 fatores para a distribuição relativa das espécies presentes em uma solução $0,1018 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de cromo(III), em função do tempo de aquação. Estudo dos espectros entre 270 e 810 nm.

Tempo (s)	Espécie A	Espécie B	Espécie C
150	1	0.18119	0.02777
510	0.86391	0.13623	0.2088
810	0.7787	0.10894	0.32034
1110	0.70876	0.07095	0.42706
1410	0.65567	0.06843	0.48308
1710	0.60517	0.05187	0.55004
2010	0.56089	0.04244	0.60365
2310	0.51727	0.02272	0.66606
2610	0.48213	0.02317	0.70111
3210	0.41623	0.0085	0.7809
3810	0.36287	0.002	0.83972
4410	0.32114	0.00553	0.87804
4530	0.29906	0	0.90521
9455	0.14951	0.14095	0.91692
15017	0.11321	0.2909	0.80421
15335	0.11082	0.29533	0.80111
18935	0.10249	0.34301	0.75902
22535	0.10165	0.39346	0.71043
26135	0.10377	0.44759	0.65687
172800	0.08882	0.88258	0.22959

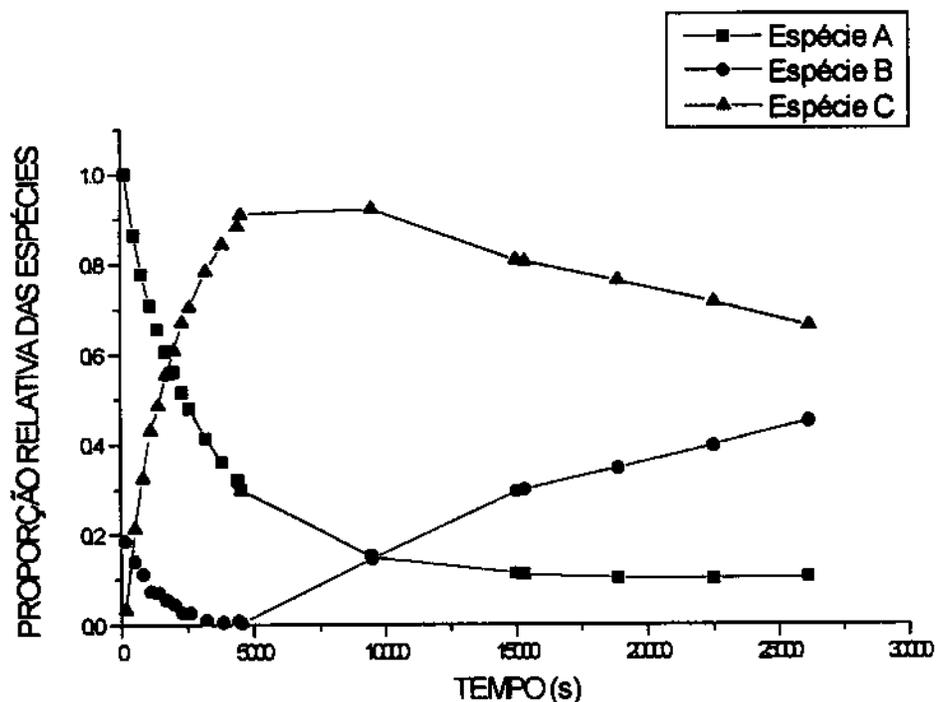


Figura 5.48 : Distribuição das espécies obtida pelo modelo de 3 fatores. Estudo dos espectros entre 270 e 810 nm.

Através dos cálculos da matriz K chegou-se aos espectros dos 3 componentes puros (Figura 5.49) e, com base nestes, atribuíram-se as espécies $trans\text{-}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ aos espectros obtidos, conforme sugere a literatura (Figura 5.50) [172-174]. Os espectros obtidos para a espécie $trans\text{-}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ apresenta máximos em 446 e 630 nm, para o $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ em 428 e 606 nm e para o $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em 410 e 580 nm. É interessante notar que os espectros obtidos pelo tratamento quimiométrico são extremamente similares aos da literatura, inclusive em pequenos detalhes, como o “ombro” presente ao redor de 680 nm no espectro do $trans\text{-}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$.

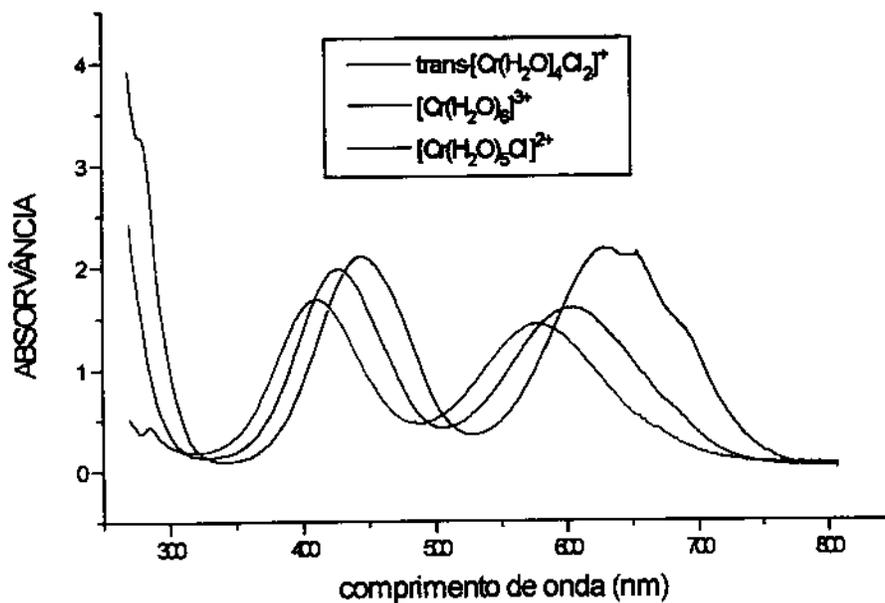


Figura 5.49.: Espectros dos 3 componentes puros obtidos pelo método da matriz K para uma solução aquosa de cloreto de cromo(III) 0,1 mol L⁻¹.

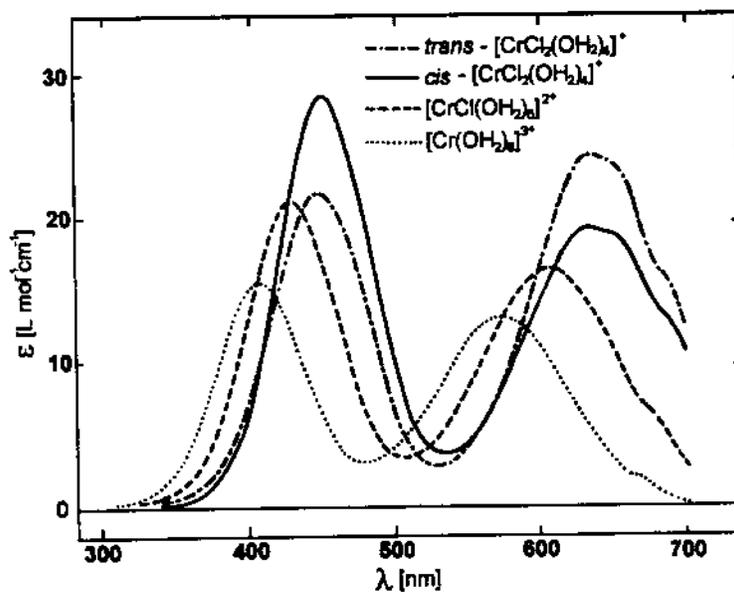


Figura 5.50: Espectros das espécies Cr(III)-Cl⁻ segundo Moensted e Moensted [173].

Os cálculos cinéticos a 446 nm para os primeiros 4200 s da reação, utilizando o método da velocidade inicial e o resultado da análise de fatores, para a concentração de 0,1018 mol L⁻¹, forneceram o valor de 6,5 x 10⁻⁴ s⁻¹ para a constante de velocidade aparente de primeira ordem da reação:



A curva cinética obtida a 446 nm (máximo de absorção do *trans*-[Cr(H₂O)₄Cl₂]⁺) até 28000 s é mostrada na Figura 5.51.

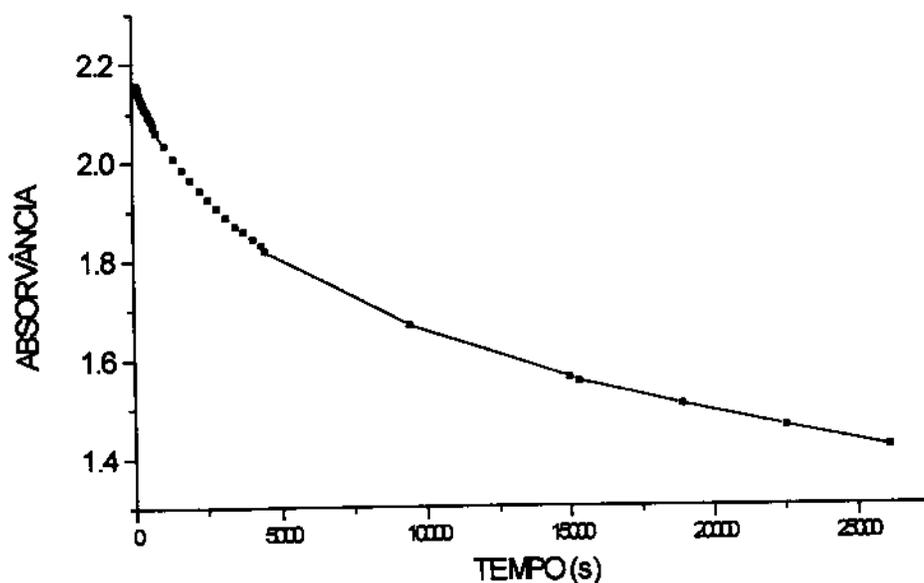


Figura 5.51: Curva cinética obtida a 446 nm da reação de aquação do [Cr(H₂O)₄Cl₂]⁺. Dados para [Cr(III)]=0,1 mol L⁻¹.

5.4.3. Estudo Cinético da Redução de Cr(VI) a Cr(III) por Metanol em Ácido Clorídrico

No acompanhamento espectrofotométrico da redução do Cr(VI), a 20°C, em uma reação entre $K_2Cr_2O_7$ (0,2 mol L⁻¹), CH_3OH (0,2 mol L⁻¹) e HCl (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mol L⁻¹), verifica-se que, a 630 nm (monitoramento da formação de Cr(III)), a velocidade de redução é diretamente proporcional ao aumento da concentração de ácido clorídrico, variando de $3,88 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ s⁻¹ para [HCl] = 0,5 mol L⁻¹ a $3,79 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ s⁻¹ para [HCl] = 2,0 mol.L⁻¹.

A análise dos produtos por CLAE mostrou que a principal espécie formada na redução é o $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$, correspondendo a 60,3% do Cr(III) formado. Espécies de carga +2 (31,6%) e +3 (8,0%) também estão presentes em menor proporção.

5.5. Estudo da Reação entre Cr(VI) e HClO₄ por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

O espectro de RPE obtido para o sistema Cr(VI)-HClO₄ ($[Cr(VI)]_{inicial} = 1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e $[HClO_4] = 6$ mol L⁻¹), após 7 minutos da mistura do ácido com a solução de Cr(VI), é mostrado na Figura 5.52.

O espectro é dominado por um único singleto com um valor de g_{iso} igual a 1,9749, típico para espécies de Cr(V), mais especificamente, de complexos oxocromato(V) com número de coordenação igual a 5 [175]. É interessante lembrar que espécies de Cr(VI), diamagnéticas, não apresentam sinal no espectro de RPE. Algumas espécies de Cr(IV) e Cr(III) são paramagnéticas e podem ter espectro de RPE, mas com características distintas daquelas encontradas neste trabalho [176,177].

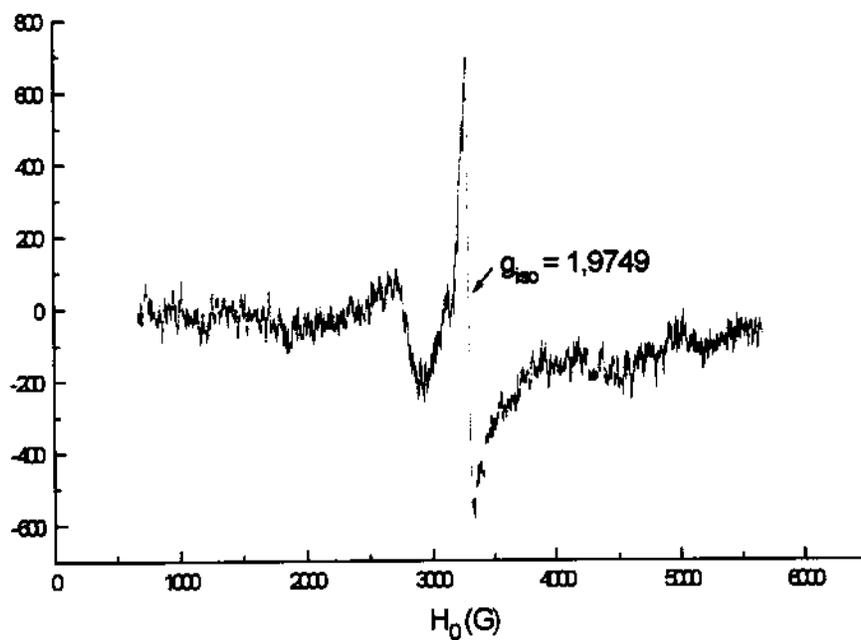


Figura 5.52: Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica para o sistema Cr(VI)-HClO₄ a 77 K. Tempo de contato: 7 minutos a 20°C.

CAPÍTULO VI

CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1. Análise dos Resultados

Os resultados apresentados mostram de forma inequívoca que Cr(VI), em concentrações relativamente baixas ($[Cr(VI)] \approx 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), é reduzido em ácidos fortes concentrados, sendo que todos os ácidos testados (HCl, HNO₃, HF, HClO₄, H₂SO₄ e CF₃SO₃H) provocaram a redução do Cr(VI). Nota-se que a reação é completa após 60 minutos a 20°C, mas um experimento com o sistema Cr(VI)-HClO₄ mostra que esse tempo pode ser bem menor, ao redor de 5 minutos.

Nesta redução são produzidos, em última instância, complexos de cromo(III) com o ânion do ácido que causa a redução. Estes produtos sofrem reações de aquação em velocidades que dependem da natureza do complexo e podem ser separados por cromatografia de troca iônica.

Avaliando os resultados de especiação, nota-se que nos casos dos ácidos clorídrico e fluorídrico são formadas espécies neutras, Cr(H₂O)₃Cl₃ e Cr(H₂O)₃F₃, cujas reações de aquação são relativamente lentas, sendo que o Cr(H₂O)₃F₃ é bem mais resistente à substituição do ligante que o Cr(H₂O)₃Cl₃. Após a aquação do Cr(H₂O)₃Cl₃ é formada uma espécie de carga +2, que sofre uma reação de aquação muito lenta para dar o hexaaquocromo(III). Os experimentos com HClO₄ mostram que, para este ácido, a espécie neutra correspondente, Cr(H₂O)₃(ClO₄)₃, não é formada ou sofre aquação muito rapidamente, produzindo o hexaaquocromo(III), que é a espécie predominante neste sistema. De qualquer maneira, foram apresentados fortes indícios das formações das espécies monopercloratopentaquocromo(III) e dipercloratopentaaquocromo(III), que podem ser observados mesmo após 4 dias em solução diluída, o que ainda não havia sido relatado na literatura.

Também são observados complexos de Cr(III) com o ânion CF_3SO_3^- , apresentando 1, 2 ou 3 ligantes, que sofrem aquação relativamente rápida para produzir a espécie hexaaquocromo(III). Esta é certamente a primeira vez em que se apresenta evidências da formação destas espécies, que são formadas mais facilmente que os complexos Cr(III)-perclorato. O comportamento de Cr(VI) em ácido nítrico é bastante similar àquele mostrado pelo sistema Cr(VI)- $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, com a formação inicial da espécie $2+$, o mononitratopentaaquocromo(III), cuja velocidade de aquação é da mesma ordem que a do complexo com trifluor-metanosulfonato, mas muito maior que a do monocloropentaaquocromo(III).

O sistema com H_2SO_4 demonstrou fortes evidências da formação das espécies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]^-$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]^+$, que sofrem uma aquação relativamente lenta até o hexaaquocromo(III).

Em nenhum dos casos houveram evidências conclusivas da formação de espécies hidrolíticas de Cr(III). Em alguns casos, porém, observaram-se quantidades significativas de espécies que permaneciam retidas na resina de troca catiônica, mesmo após a passagem de todos eluentes, que podem ser interpretadas como espécies hidrolíticas poliméricas de Cr(III) com mais de 3 átomos de cromo. Geralmente, a proporção relativa destas espécies diminui com o tempo de estocagem em ácido diluído, mas algumas vezes a "despolimerização" não é observada, o que levanta a possibilidade da incorporação de parte do ^{51}Cr na resina de troca catiônica.

Cabe ressaltar que os resultados provenientes das análises cromatográficas mostram uma boa concordância entre os valores obtidos por cromatografia clássica, já bem estabelecida, e os obtidos por CLAE, sendo que quando se utiliza a CLAE necessita-se de um menor número de eluentes (por exemplo, não são necessárias soluções concentradas de $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$). Um futuro melhoramento deste tipo de separação por CLAE com a aplicação de eluição por gradiente contínua, ao invés de em etapas, parece bastante promissor.

Verifica-se também que, em associação com a solubilização de CrO_3 em HClO_4 e em HCl , ocorre um processo de redução do Cr(VI) a Cr(III). Os processos, porém, são bem distintos, já que a solubilidade do CrO_3 no ácido perclórico é muito diferente daquela em ácido clorídrico. No caso do sistema $\text{CrO}_3\text{-HClO}_4$ forma-se uma interface entre o óxido de cromo(VI) sólido e o ácido,

sendo que praticamente todo cromo em solução está na forma de Cr(III), o que nos leva a considerar que o Cr(VI) que é solubilizado é imediatamente reduzido ou, mais provavelmente, que a redução ocorre na própria superfície do sólido. Já para o sistema $\text{CrO}_3\text{-HCl}$, tem-se uma completa dissolução do CrO_3 com uma reação de redução comparativamente rápida. Uma taxa de redução muito pequena, porém, é observada para o sistema com HNO_3 65%, no qual uma parte do CrO_3 permaneceu sólida e outra parte significativa foi solubilizada no ácido.

Nos experimentos com acompanhamento espectrofotométrico, observa-se que a espécie CrO_3Cl^- é formada imediatamente quando Cr(VI) e HCl são misturados nas concentrações estudadas. Após a redução, verificam-se evidências da formação de complexos Cr(III)-cloreto, especialmente da espécie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, como também é demonstrado pela análise multivariada, exceto para o experimento com ácido concentrado ($\approx 12 \text{ mol L}^{-1}$), no qual a espécie de Cr(III) predominante nos produtos parece ser o $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$. Outra possibilidade é a formação da espécie CrO_2^{2+} , com máximo de absorvância em 248 nm.

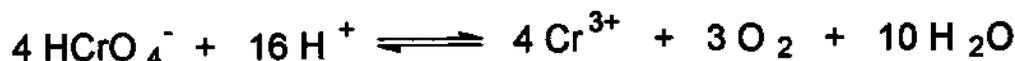
Novos experimentos cinéticos seriam necessários para se chegar a conclusões mecanísticas sobre o processo, mas avaliações qualitativas mostram que a redução do Cr(VI) por HCl é diretamente proporcional ao aumento da concentração de H^+ e diminui com o aumento da concentração de Cr(VI), exceto quando o ácido está concentrado ($\approx 12 \text{ mol L}^{-1}$). Além disso, é comparativamente mais lenta que a por HClO_4 , motivo de estudos anteriores [4,178], quando a concentração do ácido foi de 6,0 ou 3,0 mol L^{-1} . Quando o experimento é feito com HCl 37%, porém, a velocidade da reação aumenta muito em relação aos outros experimentos, mesmo com uma alta concentração de Cr(VI), o que sugere um mecanismo diferente para a redução nesse meio.

Experimentos de aquação de cloreto de cromo(III) atestam que o método quimiométrico avaliado tem boas possibilidades de uso na determinação espectral de espécies em solução, quando a Lei de Beer é obedecida. Uma grande vantagem deste método é a obtenção de espectros puros das várias espécies presentes no sistema, sem a necessidade de se conhecer *a priori* o número destas espécies e suas concentrações.

Outra constatação importante é a formação de uma espécie de Cr(V), detectada por RPE, quando o Cr(VI) é reduzido em HClO_4 6,0 mol L^{-1} .

6.2. Considerações Gerais sobre o Processo de Redução Ácida de Cromo(VI)

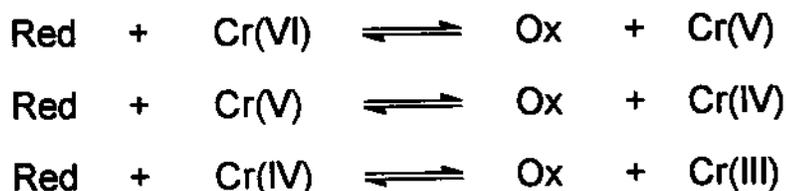
Cálculos termodinâmicos demonstram que Cr(VI), na forma de HCrO_4^- , pode ser reduzido a $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, mesmo sem agentes redutores convencionais, quando em soluções fortemente ácidas:



Esta reação é favorecida pelo aumento da atividade de H^+ , sendo que em ácidos concentrados, nos quais a atividade de H^+ é altíssima [179], a reação deve ser muito espontânea. Nessas condições, se ainda considera-se válida a equação de Nernst, atingem-se potenciais muito acima da sobrevoltagem necessária para a oxidação da água, mas, como a atividade da água na maioria dos ácidos concentrados é muito baixa, acredita-se que realmente ocorra uma oxi-redução interna da espécie de Cr(VI) que sofre redução. Geralmente aceita-se que esta espécie de Cr(VI) seja o H_2CrO_4 , que pode existir em meio ácido concentrado, apesar de fortes evidências mostrarem que a mesma não existe em soluções ácidas com $\text{pH} > 1$ [180].

A pergunta que resta é: Como isto acontece?

Muitos pesquisadores fizeram grandes esforços para desvendar os mecanismos dos processos de óxi-redução envolvendo o sistema Cr(VI)-Cr(III), na presença de agentes redutores convencionais (Figura 6.1). Nesses estudos, dois mecanismos gerais se sobressaem. O primeiro, proposto por King e colaboradores [69,181,182], envolve uma sequência de transferências de um elétron para reduzir Cr(VI) a Cr(III). O esquema a seguir generaliza este mecanismo, com "Red" e "Ox" representando as respectivas formas reduzidas e oxidadas de um determinado substrato com relação a simples transferência de um elétron ($\text{Ox} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$):



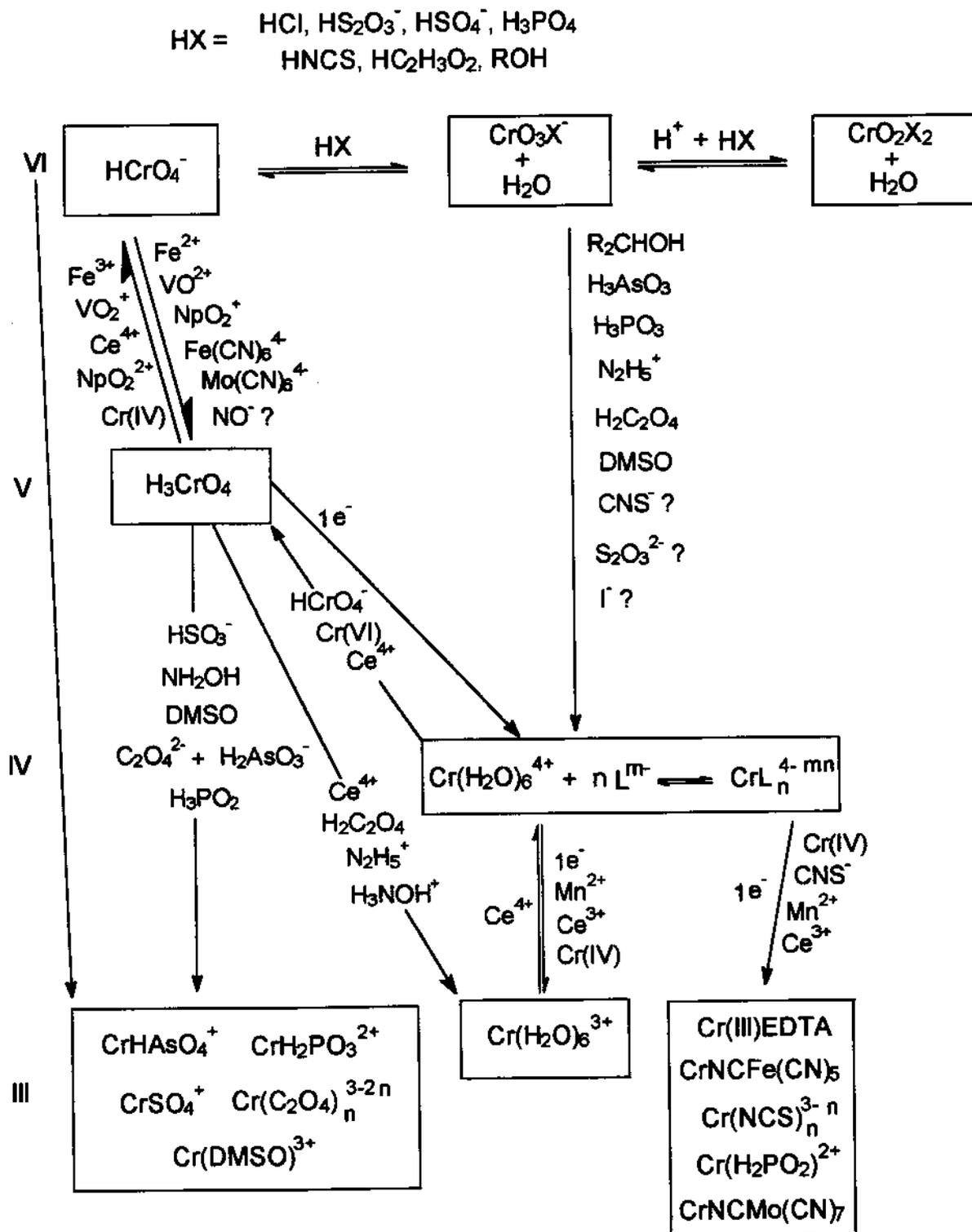


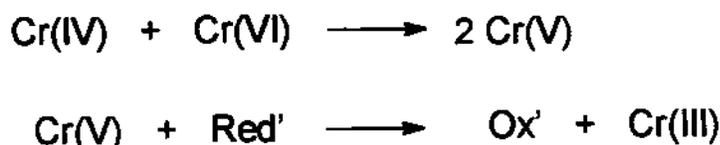
Figura 6.1: Interconversão dos estados de oxidação do cromo por vários substratos [183].

O mecanismo, proposto com base em leis de velocidade de redução de Cr(VI) a Cr(III) e de oxidação de Cr(III) a Cr(VI), sugere a existência de um equilíbrio entre Cr(VI) e Cr(V), seguido por um passo determinante da velocidade de reação, a redução do Cr(V) a Cr(IV). Nessa etapa mais lenta do processo global, deve haver uma mudança no número de coordenação, que vai de quatro, no Cr(V), para seis, no Cr(IV). Apesar dos numerosos estudos mecanísticos não mostrarem evidências diretas do destino ou da sequência de formação dos intermediários, acredita-se que a captura de ligantes, os quais estarão coordenados ao Cr(III) no fim do processo, aconteça durante esta etapa lenta de formação do Cr(IV) octaédrico [31]. Examinando a dependência da concentração de H^+ sobre a velocidade de redução de Cr(VI) por vários agentes redutores mono-equivalentes, foi sugerido que a redução de Cr(VI) a Cr(V) requer a adição de dois prótons ao $HCrO_4^-$, sendo o H_3CrO_4 a espécie de Cr(V) formada em soluções ácidas, enquanto que a formação de um complexo ativado para subsequente redução de Cr(V) requer adição de um próton [184]. A espécie de Cr(VI) existente em solução também afeta a formação do Cr(V) [185].

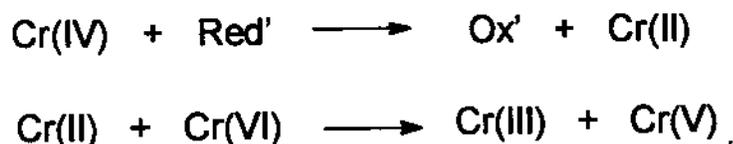
Este tipo de mecanismo se adequaria bem aos resultados observados, pois através dele é possível explicar a formação expressiva de complexos de Cr(III) com vários ligantes, observados como produtos da redução. A extensão da captura de ligantes durante a redução depende tanto da natureza quanto da concentração do ligante, mas quando a reação é realizada com agentes redutores di-equivalentes, os quais promovem a transferência de 2 elétrons para o Cr(VI) na primeira etapa da redução, a proporção de espécies de Cr(III) substituídas é muito menor que no caso da redução ter sido causada por agentes redutores mono-equivalentes [31]. Além disso, tem-se evidências da formação de Cr(V) durante o processo. Entretanto, na falta de um agente redutor convencional, qual seria a espécie capaz de sofrer oxi-redução interna? Se é obrigado a imaginar a formação de um intermediário de Cr(V) com ligações peróxido, havendo a transferência de um elétron do oxigênio para o Cr(VI), e posteriormente a eliminação de O_2 coincidindo com a etapa lenta da reação, a redução de Cr(V) a Cr(IV). Seria pouco provável, portanto, a formação da espécie H_3CrO_4 . O Cr(IV) por sua vez poderia sofrer desproporcionamento, gerando Cr(III) e um nova espécie de Cr(V). Mesmo assim, resta a dúvida em relação a qual

espécie de Cr(VI) que irá sofrer a redução, já que não parece razoável que as espécies HCrO_4^- e H_2CrO_4 possam sofrer um processo de auto-redox.

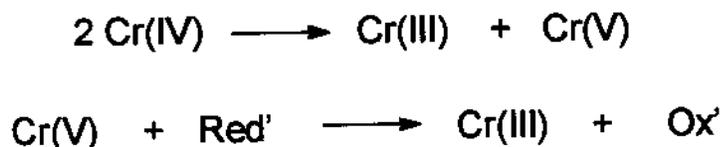
O segundo mecanismo envolve a redução por agentes di-equivalentes, envolvendo a transferência de dois elétrons à esfera interna do complexo intermediário. O mecanismo primário para a redução do Cr(VI) a Cr(IV) parece envolver a formação de um complexo de Cr(VI), ou melhor, um **éster Cr(VI)-reductor**, seguido pela transferência de dois elétrons ou de átomos de oxigênio [186,187]. Watanabe e Westheimer [188] consideram várias possíveis rotas reacionais subsequentes envolvendo o produto Cr(IV), podendo este seguir uma etapa subsequente envolvendo Cr(VI)



ou uma nova etapa de transferência de $2 e^-$ para produzir Cr(II)



Em estudo posterior [189] sobre a oxidação de hidrazina, nota-se que o Cr(VI) não está envolvido em nenhuma etapa após o passo inicial, sugerindo assim um terceiro mecanismo



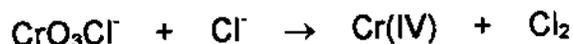
Tais mecanismos também são possíveis nos sistemas estudados, já que existe a possibilidade da formação de um complexo octaédrico (éster), de fórmula $(\text{Red})\text{CrO}_3$ ou $(\text{Red})_2\text{CrO}_2$, precursor direto do Cr(IV), como observado na redução por vários agentes di-equivalentes [183]. Na redução de Cr(VI) por ácido oxálico, por exemplo, também são formadas quantidades apreciáveis dos complexos Cr(III)-oxalato com 1, 2 e até 3 ligantes, sendo que fortes evidências

cinéticas apontam a redução por transferência de dois elétrons na etapa inicial [189]. Esses complexos octaédricos poderiam ser ativados, por adição de água, dando $(\text{Red})\text{CrO}(\text{OH})_4$ e $(\text{Red})_2\text{Cr}(\text{OH})_4$. Além disso, os complexos de Cr(VI) (“ésteres”) com cloreto, CrO_3Cl^- , fluoreto, CrO_3F^- e sulfato, $\text{CrO}_3\text{SO}_4^{2-}$, são bem conhecidos [21,39], e existem indícios da formação destes “ésteres” com nitrato, $\text{CrO}_3\text{NO}_3^-$ e perclorato $\text{CrO}_3\text{ClO}_4^-$ [40]. Este processo explicaria portanto a formação de complexos de Cr(III) com um e dois ligantes, mas os complexos com 3 ligantes, observados nos sistemas com HCl e HF, teriam que ser explicados pela adição de um ligante ao Cr(III) posteriormente ao processo de redução, uma tarefa especialmente difícil pela inércia do Cr(III).

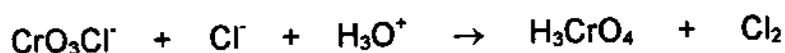
A literatura enumera uma série de oxidações por Cr(VI), entre elas as de íons tiosulfato [190], ácido oxálico [191], íons tiocianato [192] e íons iodeto [193], que são de segunda ordem com relação ao agente redutor, indicando que tais complexos devem realmente ser formados. Nestes casos, a molécula adicional poderia auxiliar na expansão da esfera de coordenação do Cr(VI) como pré-requisito na redução a Cr(IV). Tais fatos, porém, não são conclusivos, já que uma forma similar de lei de velocidade seria observada se os intermediários e o Cr(VI) não complexado reagissem com o agente redutor.

Outros casos, contudo, são conhecidos em que a prévia formação de um complexo inibe a redução do Cr(VI). Por exemplo, a formação de CrO_3Cl^- em ácido acético inibe a oxidação de álcoois [186]. Esse resultado indica fortemente que a formação de intermediários entre Cr(VI) e o agente redutor, no caso o álcool, é um pré-requisito necessário ao processo de oxi-redução.

O sistema Cr(VI)-HCl poderia ser explicado por analogia ao sistema Cr(VI)-HI, descrito na literatura [193]. Neste processo ocorreria a transferência de elétrons entre o “éster” e o substrato, no caso os íons cloreto, com a formação direta de um dímero radicalar, por exemplo:



porém, conforme observado [194], o processo também pode ser interpretado como sendo diretamente mono-equivalente:



Neste caso, o íon cloreto atua como um agente redutor convencional. Este processo, porém, talvez não seja tão interessante para o sistema Cr(VI)-HF, já que a formação de F₂ nas condições estudadas seria bem mais difícil.

Para os sistemas com ácidos oxigenados também se precisa encontrar outras possibilidades. Um mecanismo que pode ser proposto consiste primeiramente de um passo em que ocorre a condensação de dois reagentes monoprotônados, cujo produto condensado é capaz de sofrer uma oxi-redução interna para produzir uma espécie de Cr(IV)



De qualquer maneira, não se pode dizer nada sobre a estrutura do complexo ativado que levaria à formação de Cr(IV).

A observação de um máximo de absorvância atribuível à espécie CrO₂²⁺, neste trabalho, e evidências da formação de CrO₂(OH)₂ em HClO₄ 72% e de CrO₂(HSO₄)₂ em H₂SO₄ 100%, relatadas na literatura [195], leva à proposição de um terceiro mecanismo.

O superoxocromo(III), CrO₂²⁺, estudado em detalhes por Espenson e colaboradores [29,30,36], pode estar envolvido em um equilíbrio com a espécie HCrO₄⁻, de Cr(VI),



sendo que formalmente CrO₂²⁺ e HCrO₄⁻ são equivalentes, já que não estão relacionadas por um processo de oxi-redução, mas por uma simples hidrólise. Entretanto, as estruturas das duas espécies são totalmente diferentes e pode-se antecipar que um mecanismo consideravelmente mais intrincado que uma hidrólise será necessário para suas interconversões.

Segundo Brynildson et al. [36], um estado de transição plausível para esta conversão envolve a interação de dois íons CrO₂²⁺ para criar uma nova ligação Cr-O a partir da ligação O-O da outra molécula (Figura 6.2). Este caminho levaria à formação de uma espécie dioxo, (H₂O)_nCr(O)₂²⁺. Perda de prótons deste íon dioxocromo(VI) irá, de acordo com o processo descrito, ocorrer espontaneamente, precedida ou seguida pela dissociação da água coordenada,

formando no fim a espécie HCrO_4^- . O processo inverso, com a protonação da espécie de Cr(VI) seguida da formação de ligações O-O entre dois HCrO_4^- , levaria então ao superoxocromo(III).

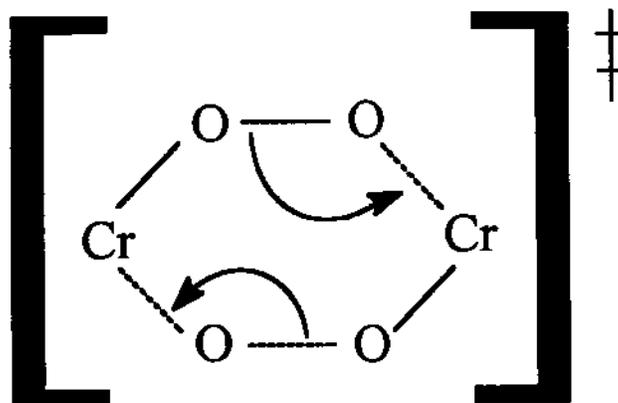
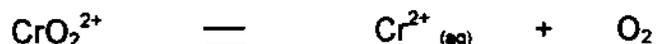


Figura 6.2: Estado de transição, proposto por Brynildson et al. [36] para a interconversão das espécies CrO_2^{2+} e HCrO_4^- .

A espécie CrO_2^{2+} liberaria então oxigênio, através de uma homólise unimolecular, produzindo Cr(II)



O Cr(II) formado poderia então reagir com Cr(VI) para formar Cr(III) e Cr(V). A etapa de captura dos ligantes deve acontecer na formação do Cr(II) ou nas reações posteriores do lábil Cr(V).

Uma questão muito interessante é se este tipo de estado de transição poderia ser formado entre um HCrO_4^- e um HClO_4 , por exemplo. Se sim, teríamos uma dupla "redução" dos átomos de Cr e de Cl, às custas da eliminação de O_2 numa etapa posterior. Processos similares poderiam ocorrer com outros ácidos oxigenados e seriam um bom caminho para se explicar porque ácidos oxigenados promovem uma redução de Cr(VI) aparentemente mais rápida que a redução promovida pelo HCl.

O caminho para a elucidação dos mecanismos envolvidos nos sistemas estudados, porém, é ainda muito longo. Uma série de novos experimentos, como, por exemplo, a verificação da presença de O_2 como produto da redução, é necessária para se conhecer os processos que levam à ocorrência da redução ácida de Cr(VI).

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.O.Nriagu, "Historical Perspectives" in J.O.Nriagu e E.Nieboer (Eds.), "Chromium in the Natural and Human Environments", *Advances in Environmental Science and Technology*, Vol.20, John Wiley, New York, 1988, p. 1-19.
- [2] P.J.S.Lees, "Chromium and Disease: Review of Epidemiologic Studies with Particular Reference to Etiologic Information Provided by Measures of Exposure", *Environ. Health Perspect.*, **92** (1991) 45-52.
- [3] K.E.Collins, C.Archundia e C.H.Collins, "Perchloric Acid as a Reducing Agent: Reaction with Cr(VI)", *Quím. Nova*, **6** (1983) 164.
- [4] E.L.Pires, "Estudo do Comportamento Cinético do Sistema Oxi-Redutor Cr(VI)/HClO₄ por Espectrofotometria de Absorção Visível", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
- [5] C.Archundia, J.F.Lugo Rivera, C.H.Collins e K.E.Collins, "Speciation of the Products from Acid Reduction of ⁵¹Cr(VI)", *J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.*, **195** (1995) 363.
- [6] J.Pavel, J.Kliment, S.Stoerk e O.Suter, "Preservation of Traces of Chromium(VI) in Water and Waste Water Samples", *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **321** (1985) 587-591.
- [7] K.G.Stollenwerk, D.B.Grove, "Reduction of Hexavalent Chromium in Water Samples Acidified for Preservation", *J. Environ. Qual.*, **14** (1985) 396.
- [8] D.A.Palmer, D.Wesolowski e R.E.Mesmer, "A Potenciometric Investigation of the Hydrolysis of Chromate(VI) Ion in NaCl Media to 75°C", *J. Solution Chem.*, **16** (1987) 443.
- [9] E.L.Pires, S.H.Pezzin, J.F.Lugo Rivera, C.H.Collins e K.E.Collins, "Estudo Espectrofotométrico de Soluções Aquosas de Dicromato em Diferentes Ácidos", 7^o Encontro Nacional de Química Analítica, Resumos, Rio de Janeiro, 1993, p. 98.

- [10] J.Agget e D.Udy, "Solvent Extraction of Chromium (III) from Aqueous Perchloric Acid Solutions by Tributylphosphate", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32** (1970) 2802.
- [11] J.F.Lugo Rivera, "Estudo da Redução de Cr(VI) por Ácido Nítrico", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- [12] P.S.Bonato, "Desenvolvimento de Métodos Cromatográficos para a Separação de Espécies Hidrolíticas de Cr(III)", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1986
- [13] C.C.Windmöller, "Aumento de Sensibilidade de Detecção de Espécies Hidrolíticas de Cr(III), por Derivatização Pós-Coluna, Separadas Cromatograficamente", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1992.
- [14] M.E.Weeks e H.M.Leicester, "Discovery of the Elements", 7^a ed., Journal of Chemical Education, Easton, 1968.
- [15] J.A.C.Fortescue, "Environmental Geochemistry - A Holistic Approach", Ecological Studies, Vol. 35, Springer-Verlag, New York, 1980.
- [16] J.O.Nriagu, "Production and Uses of Chromium" in J.O.Nriagu e E.Nieboer (Eds.), "Chromium in the Natural and Human Environments", Advances in Environmental Science and Technology, Vol.20, John Wiley, New York, 1988.
- [17] J.F.Papp, "Chromium", *Min. Comm. Summ.*, **703** (1996) 648.
- [18] Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), "Ferro e Metais da Indústria do Aço - Cromo", <http://www.cprm.gov.br/remi/remi0300.html>, Brasília, 1997.
- [19] B.J.Alloway e D.C.Ayres, "Chemical Principles of Environmental Pollution", Chapman & Hall, Oxford, 1993.
- [20] T.Burke, J.Fagliano, M.Goldoft, R.E.Hazen, R. Iglewicz, T.McKee, "Chromite Ore Processing Residue in Hudson County, New Jersey", *Environ. Health Perspect.*, **92** (1991) 131.
- [21] F.A.Cotton e G.Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 5th ed., John Wiley, New York, 1988, cap.18.

- [22] N.N.Greenwood e A.Earnshaw, **"Chemistry of the Elements"**, Pergamon, Oxford, 1986, cap.23.
- [23] J.J.Lingane, **"Analytical Chemistry of Selected Metallic Elements"**, Reinhold, New York, 1966, p. 39-45.
- [24] S.G.Bratsch, **"Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K"**, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18** (1989) 1.
- [25] F.W.Walker, J.R.Parrington e F.Feiner, **"Nuclides and Isotopes"**, 14^a ed., GE Nuclear Energy, San Jose, 1989.
- [26] M.A.V.Bastos, J.L.Q. de Brito, U.M.Vinagre e A.G. da Silva, **"A Production Method for Cr-51 at IEN's Cyclotron"**, *Radiochim. Acta*, **50** (1990) 189.
- [27] A.C.Harzdorf, **"Analytical Chemistry of Chromium Species in the Environment, and Interpretation of Results"**, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **29** (1987) 249.
- [28] I.Dellien, F.M.Hall e L.G.Hepler, **"Chromium, Molybdenum, and Tungsten: Thermodynamic Properties, Chemical Equilibria, and Standard Potentials"**, *Chem.Rev.*, **76** (1976) 283.
- [29] S.L.Scott, A.Bakac e J.H.Espenson, **"Oxidation of Alcohols, Aldehydes, and Carboxylates by the Aquachromium(IV) Ion"**, *J.Am.Chem.Soc.*, **114** (1992) 4205.
- [30] A.Bakac e J.H.Espenson, **"Chromium Complexes Derived from Molecular Oxygen"**, *Acc.Chem.Res.*, **26** (1993) 519.
- [31] J.N.Cooper, G.E.Staudt, M.L.Smalser, L.M.Settzo e G.P.Haight, **"Ligand Capture in Reductions of Chromium(VI)"**, *Inorg.Chem.*, **12** (1973) 2075.
- [32] L.M.Calder, **"Chromium Contamination of Groundwater"** in J.O.Nriagu e E.Nieboer (Eds.), **"Chromium in the Natural and Human Environments"**, Advances in Environmental Science and Technology, Vol.20, John Wiley, New York, 1988, p.215.
- [33] C.F.Baes e R.E.Mesmer, **"The Hydrolysis of Cations"**, John Wiley, New York, 1976, p.211.
- [34] J.E.Finholt, M.E.Thompson, e R.E.Connick, **"Hydrolytic Polymerization of Chromium(III). 2. A Trimeric Species"**, *Inorg.Chem.*, **20** (1981) 4151.

- [35] H.Stünzi e W.Marty, "Early Stages of the Hydrolysis of Chromium(III) in Aqueous Solution. 1. Characterization of a Tetrameric Species", *Inorg.Chem.*, **22** (1983) 2145.
- [36] M.E.Brynildson, A.Bakac e J.H.Espenson, "Evidence for a Bond Homolysis Pathway for O₂ Release in the Decomposition of the Superoxochromium(III) Species", *J.Am.Chem.Soc.*, **109**, (1987) 4579.
- [37] T.Shen-Yang e L.Ke-An, "The Distribution of Chromium(VI) Species in Solution as a Function of the pH and Concentration", *Talanta*, **33** (1986) 775.
- [38] M.M. de Sena, "Aplicação de Métodos Quimiométricos na Especificação de Cr(VI) em Solução Aquosa", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- [39] U.Kläning e M.C.R.Symons, "Structure and Reactivity of the Oxyanions of Transition Metals. Part XI. Ultraviolet Spectra of Monosubstituted Chromate Ions", *J.Chem.Soc.*, (1961) 3204.
- [40] D.G.Lee e R.Stewart, "The Nature of Chromium(VI) in Acid Solution and its Relation to Alcohol Oxidation", *J.Am.Chem.Soc.*, **86** (1964) 3051.
- [41] E.L.King e J.A.Neptune, "The Interaction of Chromium(III) and Chromium(VI) in Acidic Solution", *J.Am.Chem.Soc.*, **77** (1955) 3186.
- [42] R.W.Burke, E.R.Deardorff e O.Menis, "Liquid Absorbance Standards", *J.Res.Nat.Bur.Stand.*, **76 A**, (1972) 469.
- [43] M.Gil, D.Escolar, N.Iza e J.L.Montero, "Accuracy and Linearity in UV Spectrophotometry with a Liquid Absorbance Standard", *Appl.Spectrosc.*, **40** (1986) 1156.
- [44] R.A.Plane e J.P.Hunt, "Photochemical Exchange of Water between Cr(H₂O)₆³⁺ and Solvent", *J.Am.Chem.Soc.*, **79** (1957) 3343.
- [45] D.R.Eaton, "Inorganic Photochemistry" in C.N.R.Rao e J.R.Ferraro (eds.), "Spectroscopy in Inorganic Chemistry", Vol. I, Academic Press, New York, 1970.
- [46] A.B.P.Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, 1984.

- [47] D.C.McCain, "Inductive Effects and Frank-Condon Shifts in the Visible Spectra of Substituted Chromate Ions", *J.Phys.Chem.*, **79** (1975) 1102.
- [48] M.Mitewa, P.R.Bontchev e V.Bojinov, "Coordination Reactions of Chromium(V) Studied by ESR", *Inorg.Nucl.Chem.Lett.*, **8** (1972).
- [49] R.Olazcuaga et al., "Préparation, Propriétés Cristallographiques et Magnétiques des Phases K_3XO_4 (X = V, Cr, Mn)", *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **412** (1975) 271.
- [50] R.Borromei, L.Oleari e P.Day, "Electronic Spectrum of Chromate(V) Ion in $Sr_5(PO_4)_3Cl$ Host Lattice", *J.Chem.Soc., Faraday Trans. II*, **75** (1979) 401.
- [51] H.Kon, "Study of the Quinquevalent Chromium Compounds by ESR and Optical Spectra", *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **25** (1963) 933.
- [52] F.Hasan e J.Rocek, "Cooxidation of Isopropyl Alcohol and Oxalic Acid by Chromic Acid. A One-Step Three-Electron Oxidation", *J.Am.Chem.Soc.*, **94** (1972) 3181.
- [53] U.Kläning e M.C.R.Symons, "Unstable Intermediates. Part IX. Photolysis of Oxyanions and Their Esters in Glasses", *J.Chem.Soc.*, (1960) 977.
- [54] E.Pungor e J.Trompler, "Beiträge zu den Eigenschaften des Vierwertigen Chroms", *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **7** (1958) 412.
- [55] L.D.Anderson, D.B.Kent e J.A.Davis, "Batch Experiments Characterizing the Reduction of Cr(VI) Using Suboxic Material from a Mildly Reducing Sand and Gravel Aquifer", *Environ.Sci.Technol.*, **28** (1994) 178.
- [56] R.A.Anderson, "Chromium" in W.Mertz (ed.), "Trace Elements in Human and Animal Nutrition", 5th ed., San Diego, 1987.
- [57] W.H.Hartford, "Treatise on Analytical Chemistry", Parte II, Seção A, Vol.VIII, 1963, p.273.
- [58] R.A.Anderson, "Beneficial Effects of Chromium for People with Type II Diabetes", American Diabetes Association, 56th Scientific Sessions, 1996.
- [59] S.E.Fendorf, G.M.Lamble, M.G.Stapleton, M.J.Kelley e D.L.Sparks, "Mechanisms of Chromium(III) Sorption on Silica. 1. Cr(III) Surface Structure Derived by Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy", *Environ.Sci.Technol.*, **28** (1994) 284.

- [60] L.M.Mayer, "Geochemistry of the Chromium in the Oceans" in J.O.Nriagu e E.Nieboer (Eds.), "Chromium in the Natural and Human Environments", Advances in Environmental Science and Technology, Vol.20, John Wiley, New York, 1988, p.173.
- [61] G.Cainelli e G.Cardillo, "Chromium Oxidations in Organic Chemistry", Springer-Verlag, Berlim, 1984.
- [62] S.Signorella, M.Rizzotto, M.Mulero, S.Garcia, M.Frascaroli e L.F.Sala, "Easy Experiments for Detection of Chromium Intermediates", *J.Chem.Ed.*, 69 (1992) 579.
- [63] H.C.Mishra e M.R.C.Symons, "Structure and Reactivity of the Oxyanions of Transition Metals. Part XVI. Paramagnetic Ions of Vanadium, Chromium, and Manganese in Sulphuric Acid and Oleum", *J.Chem.Soc.*, (1963) 4490.
- [64] W.H.Slabaugh e T.D.Parsons, "General Chemistry", 3th ed., John Wiley, New York, p. 382.
- [65] C.Archundia, C.H.Collins e K.E.Collins, "Speciation of the Reaction Products of Cr(VI) with Formic Acid", *J.Radioanal.Nucl.Chem., Letters*, 148 (1990) 49.
- [66] C.Archundia, P.S.Bonato, J.F.Lugo Rivera, L.C.Mascioli, K.E.Collins e C.H.Collins, "Reduction of Low Concentration Cr(VI) in Acid Solutions", *Sci. Tot. Environ.*, 130/131 (1993) 231.
- [67] G.P.Haight Jr., D.C.Richardson e N.H.Coburn, "A Spectrophotometric Study of Equilibria Involving Mononuclear Chromium(VI) Species in Solutions of Various Acids", *Inorg.Chem.*, 3 (1964) 1777.
- [68] G.F.Smith, "Mixed Perchloric and Sulphuric Acids. I. Simultaneous Oxidizing and Reducing Properties of Hot Concentrated Perchloric Acid", *Ind.Eng.Chem, Anal.Ed.*, 6 (1934) 229.
- [69] C.Altman e E.L.King, "The Mechanism of the Exchange of Chromium(III) and Chromium(VI) in Acidic Solution", *J.Am.Chem.Soc.*, 83 (1961) 2825.
- [70] L.C.Mascioli, "Estudo do Processo de Troca de ^{51}Cr entre as Formas Cr(III) e Cr(VI) em Meio Aquoso", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1990.

- [71] R.R.Greenberg e R.Zeisler, "A Radiochemical Procedure for Ultratrace Determination of Chromium in Biological Materials", *J.Radioanal.Nucl. Chem., Art.*, **124** (1988) 5.
- [72] G.J.de Jong e U.A.Th.Brinkman, "Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) in Sea Water by Atomic Absorption Spectrometry", *Anal.Chim.Acta*, **98** (1978) 243.
- [73] J.Y.Tong e R.L.Johnson, "The Dissociation Equilibria of Trioxochlorochromate(VI) and Chromic Acid", *Inorg.Chem.*, **5** (1966) 1902.
- [74] M.W.Carey, "Stability of Tenth Normal Potassium Dichromate Volumetric Solution", *J.Am.Pharm.Assoc.*, **16** (1927) 115.
- [75] H.Elderfield, "Chromium Speciation in Sea Water", *Earth Planet.Sci.Lett.*, **9** (1970) 10.
- [76] G.Arrhenius e E.Bonatti, "Neptunism and Volcanism in the Ocean", *Progress in Oceanography*, **3** (1964) 7.
- [77] R.E. Cranston e J.W.Murray, "The Determination of Chromium Species in Natural Waters", *Anal.Chim.Acta*, **99** (1978) 275.
- [78] L.Campanela, M.Majone, R.Morabito e A.M.Paoletti, "Differentiation of Total Chromium in Classes of Species in Natural Waters", *Annali di Chimica*, (1987) 637.
- [79] C.Deptula, "Extraction of Cr(VI) from Sulphuric Acid Solutions by Means of Tri-n-Octylamine", *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **30** (1968) 1309.
- [80] C.M.Wai, L.M.Tsay e J.C.Yu, "A Two-Step Extraction Method for Differentiating Chromium Species in Water", *Mikrochim.Acta*, **11** (1987) 73.
- [81] R.E.Ackerhalt, C.H.Collins e K.E.Collins, "Measurement of Chromate Retention by Lead Chromate Precipitation", *Radiochim.Acta*, **14** (1970) 49.
- [82] C.R.Lan, C.L.Tseng, M.H.Yang e Z.B.Afassi, "Two-step Coprecipitation Method for Differentiating Chromium Species in Water Followed by Determination of Chromium by Neutron Activation Analysis", *Analyst*, **116** (1991) 35.
- [83] G.E.Gatley e J.P.Matousel, "Determination of Chromium Speciation in Natural Waters by Electrodeposition on Graphite Tubes for Electrothermal Atomization", *Anal.Chem.*, **52** (1980) 1570.

- [84] S.Arpadjan e V. Krivan, "Preatomization Separation of Chromium(III) from Chromium(VI) in the Graphite Furnace", *Anal.Chem.*, **58** (1986) 2611.
- [85] I.Galanteanu, "Paper and Thin-Layer Chromatography Applied to the Separation of Chromium(III) from Chromium(VI)", *J.Cromatogr.*, **19** (1965) 208.
- [86] N.G.S.Gopal, "Radiochromium (^{51}Cr) as Tracer in the Separation of Chromium in its Two Oxidation States", *Indian J.Chem.*, **7** (1969) 618.
- [87] L.Oniciu, "Improvement in the Radiochemical Purity Determination of Sodium Radiochromate/ ^{51}Cr by Paper Chromatography", *Radiochem. Radioanal.Lett.*, **3** (1970) 103.
- [88] K.Ravindhranath e P.B.Janardhan, "Separation of Chromium(III) & Chromium(VI) from Their Binary Mixture by Paper & Thin Layer Chromatographic Techniques", *Indian J.Chem.*, **20 A** (1981) 282.
- [89] D.J.Apers, K.E.Collins, C.H.Collins, Y.F.Ghoos e P.C.Capron, "Transfer Annealing in Chromic-Doped Potassium Chromate", *Radiochim.Acta*, **3** (1964) 18.
- [90] S.Ahmad, R.C.Murthy e S.V.Chandra, "Chromium Speciation by Column Chromatography Using a Direct Current Plasma Atomic Emission Spectrometer", *Analyst*, **115** (1990) 287.
- [91] M.Sperling, S.Xu e B.Welz, "Determination of Chromium(III) e Chromium(VI) in Water Using Flow Injection On-Line Preconcentration with Selective Adsorption on Activated Alumina and Flame Atomic Absorption Spectrometric Detection", *Anal.Chem.*, **64** (1992) 3101.
- [92] J.L.Manzoori, M.H.Sorouraddin e F.Shemiran, "Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Chromium(VI) and Total Chromium in Drinking Water by the Sorption of Chromium Diphenylcarbazone with Surfactant Coated Alumina", *Anal.Lett.*, **29** (1996) 2007.
- [93] C.R.M.Peixoto, Y.Gushikem e N.Baccan, "Selective Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Chromium(VI) Using a Flow Injection System with a Microcolumn of Zirconium(IV) Oxide Modified Silica Gel", *Analyst*, **117** (1992) 1029.

- [94] J.F.Pankow e J.E.Janauer, "Analysis for Chromium Traces in Natural Waters. Part I. Preconcentration of Chromate from p.p.b. Levels in Aqueous Solution by Ion Exchange", *Anal.Chim.Acta*, **69** (1974) 97.
- [95] D.Naranjit, Y.Thomassen e J.C.Van Loon, "Development of a Procedure for Studies of the Chromium(III) and Chromium(VI) Contents of Welding Fumes", *Anal.Chim.Acta*, **110** (1979) 307.
- [96] A. Miyazaki e R.M. Barnes, "Differential Determination of Chromium(VI)-Chromium(III) with Poly(dithiocarbamate) Chelating Resin and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry", *Anal.Chem.*, **53** (1981) 364.
- [97] A.Isozaki, K.Kumagai e S.Utsumi, "An Atomic Absorption Spectrometric Method for the Individual Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) by Atomization of Chromium from a Chelating Resin in a Graphite Tube", *Anal.Chim.Acta*, **153** (1983) 15.
- [98] K.Isshiki, Y.Sohrin, H.Karatani e E.Nakayama, "Preconcentration of Chromium(III) and Chromium(VI) in Sea Water by Complexation with Quinolin-8-ol and Adsorption on Macroporous Resin", *Anal.Chim.Acta*, **224** (1989) 55.
- [99] C.H.Collins, K.E.Collins e R.E.Ackerhalt, "Cation Exchange Separation of ⁵¹Cr-Labelled Species in Aqueous Cr(VI)-Cr(III) Solution", *J.Radioanal.Chem.*, **8** (1971) 263.
- [100] S.Osaki, T.Osaki, M.Setoyama e Y.Takashima, "Gel Chromatographic Behaviour of Trace Amounts of Chromium(VI) and Hydrolysed Chromium(III) in Aqueous Solutions", *J.Chromatogr.*, **257** (1983) 181.
- [101] G.Kura, T.Hashiguchi e T.Tarutani, "Gel-Chromatographic Separation of Chromium(III) and Chromate", *Fresenius Z.Anal.Chem.*, **316** (1983) 716.
- [102] A.Fajgelj e L.Kosta, "Speciation of Chromium in Surface and Effluent Waters", *Vest.Slov.Kem.Drus.*, **34** (1987) 175.
- [103] C.A.Johnson, "Rapid Ion-exchange Technique for the Separation and Pre-concentration of Chromium(VI) and Chromium(III) in Fresh Waters", *Anal.Chim.Acta*, **238** (1990) 273.

- [104] M.Hiraide e A.Mizuike, "Separation and Determination of Chromium(VI) Anions and Chromium(III) Associated with Negatively Charged Colloids in River Water by Sorption on DEAE-Sephadex A-25", *Fresenius Z.Anal.Chem.*, **335** (1989) 924.
- [105] S.Beaublen, J.Nriagu, D.Blowes e G.Lawson, "Chromium Speciation and Distribution in the Great Lakes", *Environ.Sci.Technol.*, **28** (1994) 730.
- [106] F.W.E.Strelow, C.R.Van Zyl e C.J.C.Bothma, "Distribution Coefficients and the Cation Exchange Behaviour of Elements in HCl-Ethanol Mixtures", *Anal.Chim.Acta*, **81** (1969) 81.
- [107] K.E.Collins, P.S.Bonato, C.Archundia, M.E.L.R. de Queiroz e C.H.Collins, "Column Chromatographic Speciation of Chromium for Cr(VI) and Several Species of Cr(III)", *Chromatographia*, **26** (1988) 160.
- [108] G.Schwedt, "Zur Anwendung der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie in der Anorganischen Analyse. IV. Bestimmung von Chrom(III)- und Chrom(VI)-Ionen in Abwasser als Dithiocarbamat Komplexe", *Fresenius Z.Anal.Chem.*, **295** (1979) 382.
- [109] T.Tande, J.E.Pettersen e T.Torgrimsen, "Simultaneous Determination of Cr(III) and Cr(VI) in Water by Reversed Phase HPLC, after Chelating with Sodium Diethyldithiocarbamate", *Chromatographia*, **13** (1980) 607.
- [110] A.M.Bond e G.G.Wallace, "Simultaneous Determination of Copper, Nickel, Cobalt, Chromium(VI), and Chromium(III) by Liquid Chromatography with Electrochemical Detection", *Anal.Chem.*, **54** (1982) 1706.
- [111] A.M.Bond e G.G.Wallace, "Preparation of Metal Dithiocarbamate Complexes for Chromatographic Separation and Multi-Element Determinations", *Anal.Chim.Acta*, **164** (1984) 233.
- [112] X.Yao, J.Liu, J.Cheng e Y.Zeng, "Speciation Study of Trace Elements by HPLC. Part III. The Effect of Alcohols on the Retention Behaviour of Cr(III,VI)-APDC Co-ordination Complexes", *Fresenius J.Anal.Chem.*, **342** (1992) 702.
- [113] C.M.Andrle e J.A.C.Broekaert, "Speciation of Chromium(III) and Chromium(VI) by Reversed-Phase High-Performance Liquid

- Chromatography Using UV Detection", *Fresenius J.Anal.Chem.*, 346 (1993) 653.**
- [114] D.T.Gjerde, D.R.Wienderin, F.G.Smith e B.M.Mattson, **"Metal Speciation by Means of Microbore Columns with Direct-Injection Nebulization by Inductively Coupled Plasma Atomic Absorption Spectroscopy", *J.Chromatogr.*, 640 (1993) 73.**
- [115] J. Prokisch, B. Kovács, Z.Györi e J.Loch, **"Interfacing Ion Chromatography with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry for the Determination of Chromium(III) and Chromium(VI)", *J.Chromatogr.*, A 683 (1994) 253.**
- [116] F.A.Byrde, L.K.Olson, N.P.Vela e J.A.Caruso, **"Chromium Speciation by Anion-Exchange High-Performance Liquid Chromatography with both Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection", *J.Chromatogr.*, A 712 (1995) 311.**
- [117] M.J.Powell, D.W.Boomer e D.R.Wienderin, **"Determination of Chromium Species in Environmental Samples Using High-Pressure Liquid Chromatography Direct Injection Nebulization and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", *Anal.Chem.*, 67 (1995) 2474.**
- [118] M.Pantsar-Kallio e P.K.G.Manninen, **"Speciation of Chromium in Aquatic Samples by Coupled Column Ion Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry", *Anal.Chim.Acta*, 318 (1996) 335.**
- [119] F.Y.Saleh, J.H.Huang and R.V.Lewis, **"Ion Chromatography of Soluble Cr(III) and Cr(VI)", *J.Chromatogr.Sci.*, 27 (1989) 480.**
- [120] B.Gammelgaard, O.Jøns e B.Nielsen, **"Simultaneous Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) in Aqueous Solutions by Ion Chromatography and Chemiluminescence Detector", *Analyst*, 117 (1992) 637.**
- [121] A.F.Geddes e J.G.Tarter, **"The Ion Chromatographic Determination of Cr(III)-Cr(VI) Using an EDTA Eluant", *Anal.Lett.*, 21 (1988) 857.**

- [122] S.B.Roychowdhury e J.A.Koropchak, "Thermospray Enhanced Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy Detection for Liquid Chromatography", *Anal.Chem.*, **62** (1990) 484.
- [123] M.Pantsar-Kallio e P.K.G.Manninen, "Speciation of Chromium in Waste Waters by Coupled Column Ion Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", *J.Chromatogr.*, **750** (1996) 89.
- [124] E.Pobozy, E.Wojasinska e M. Trojanowicz, "Ion-Chromatographic Speciation of Chromium with Diphenylcarbohydrazide-based Spectrophotometric Detection", *J.Chromatogr.*, **A 736** (1996) 141.
- [125] M.Pantsar-Kallio e P.K.G.Manninen, "Speciation of Chromium by Coupled Column HPLC-ICP-MS: The Effects of Interfering Ions", *Fresenius J.Anal.Chem.*, **355** (1996) 716.
- [126] M.J.Tomlinson e J.A.Caruso, "Speciation of Chromium Using Thermospray Nebulization as Sample Introduction into Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", *Anal.Chim.Acta*, **322** (1996) 1.
- [127] T.Williams, P.Jones e E.Ebdon, "Simultaneous Determination of Cr(III) and Cr(VI) at Ultratrace Levels Using Ion Chromatography with Chemiluminescence Detection", *J. Chromatogr.*, **482** (1989) 361.
- [128] P.A.Sule e P.D.Ingle, "Determination of the Speciation of Chromium with an Automated Two-Column Ion Exchange System", *Anal. Chim. Acta*, **326** (1996) 85.
- [129] I.S.Krull, D.Bushee, R.N.Savage, R.G.Schleicher e S.B.Smith,Jr., "Speciation of Cr(III) and Cr(VI) via Reversed Phase HPLC with Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopic Detection (HPLC-ICP)", *Anal.Lett.*, **15A** (1982) 267.
- [130] J.Posta, H.Berndt, S.K.Luo e G.Schaldach, "High-Performance Flow Flame Absorption Spectrometry for Automated On-Line Separation and Determination of Cr(III)/Cr(VI) and Preconcentration of Cr(VI)", *Anal.Chem.*, **65** (1993) 2590.
- [131] K.E.La Freniere, V.A.Fassel e D.E.Eckels, "Elemental Speciation via High-Performance Liquid Chromatography Combined with Inductively

- Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy Detection: Application of a Direct Injection Nebulizer", *Anal.Chem.*, 59 (1987) 879.**
- [132] J.Rüter, U.P.Fislang e B.Neidhart, "Post Column Derivatization with a Lead Dioxide Solid Phase Reactor as Part of a Continuous Chromatographic Detection System: Speciation Measurements of Chromium", *Chromatographia*, 19 (1984) 62.
- [133] I.S.Krull, K.W.Panaro e L.L.Gershman, "Trace Analysis and Speciation for Chromium(VI) and Chromium(III) via HPLC-Direct Current Plasma-Emission Spectroscopy (HPLC-DCP)", *J.Chromatogr.Sci.*, 21 (1983) 460.
- [134] K.E.Lawrence, G.W.Rice e V.A.Fassel, "Direct Liquid Sample Introduction for Flow Injection Analysis and Liquid Chromatography with Inductively Coupled Argon Plasma Spectrometric Detection", *Anal.Chem.*, 56 (1984) 289.
- [135] J.Posta, A.Gaspár, R.Tóth e L.Ombóbi, "Chromium(III) and Chromium(VI) Online Preconcentration and Determination with High-Performance Flow Flame-Emission Spectrometric Detection in Natural Samples", *Fresenius J.Anal.Chem.*, 355 (1996) 719.
- [136] A.Syty, R.G.Christensen e T.C.Rains, "Determination of Added Chromium(III) and Chromium(VI) in Natural Waters by Ion-Pairing High-Performance Liquid Chromatography with Detection by Atomic Absorption Spectrometry", *J.Anal.Atom.Spectrom.*, 3 (1988) 193.
- [137] M.Trojanowicz, G.Pobozy e P.J.Worsfold, "Speciation of Chromium by Ion-Pair Chromatography with Post-Column Spectrometric Detection", *Anal.Lett.*, 25 (1992) 1373.
- [138] N.Jakubowski, B.Jepkens, D.Stuewer e H.Berndt, "Speciation Analysis of Chromium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Hydraulic High Pressure Nebulization", *J.Anal.Atom.Spectrom.*, 9 (1994) 193.
- [139] J.Lintschinger, K.Kalcher, W.Gössler, G.Kölbl e M.Novic, "Simultaneous Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) by Reversed-Phase Ion-Pair HPLC with Chromium-Specific Detection", *Fresenius J.Anal.Chem.*, 351 (1995) 604.

- [140] J.Posta, A.Alimonti, F.Petrucci e S.Caroli, "Online Separation and Preconcentration of Chromium Species in Sea Water", *Anal.Chim.Acta*, **325** (1996) 185.
- [141] A.V.Padarauskas e L.G.Kazlauskiene, "Ion-Pair Chromatographic Determination of Chromium(VI)", *Talanta*, **40** (1993) 827.
- [142] J.F.Jen, G.L.Ou-Yang, C.S.Chen e S.M.Yang, "Simultaneous Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) with Reversed-Phase Ion-Pair High-Performance Liquid Chromatography", *Analyst*, **118** (1993) 1281.
- [143] A.Padarauskas e G.Schwedt, "Speciation of Cr(III) and Cr(VI) and Separation of Common Anions by Ion Pair Chromatography with trans-1,2-diaminecyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic Acid", *Talanta*, **42** (1995) 693.
- [144] C.T. Yan e J.F.Jen, "Conditions for the Simultaneous Determinations of Aqueous Metal Species in Various Valency States", *LC-GC International*, **10** (1997) 104.
- [145] C.Ehring, U.Schmidt e H.Liebscher, "Analysis of Chromium(III) Fluoride Complexes by Ion Chromatography", *Fresenius J.Anal.Chem.*, **354** (1996).
- [146] C.H.Collins, S.H.Pezzin, J.F.Lugo Rivera, P.S. Bonato, C.C.Windmüller, C.Archundia e K.E.Collins, "Liquid Chromatographic Separation of Cr(VI) and Aqueous Species of Cr(III)", *J.Chromatogr. A*, (1997)
- [147] L.T.Kubota, Y.Gushikem e J.C.Moreira, "Adsorption of Chromium(VI) by Titanium(IV) Oxide Coated on a Silica Gel Surface", *Analyst*, **116** (1991) 281.
- [148] M.McCue e E.R.Malinowski, "Target Factor Analysis of Infrared Spectra of Multicomponent Mixtures", *Anal.Chim.Acta*, **133** (1981) 125.
- [149] B.G.M.Vandeginste, W.Derks e G.Kateman, "Multicomponent Self-Modelling Curve Resolution in High-Performance Liquid Chromatography by Iterative Target Transformation Analysis", *Anal.Chim.Acta*, **173** (1985) 253.
- [150] J.M. Deane, H.J.H.MacFie e A.G.King, "Use of Replication and Signal-to-Noise Ratios in the Identification and Estimation of the Composition of Lubricant Basestock Mixtures Using ¹³C Nuclear Magnetic Resonance

- Spectroscopy and Projection into Principal Component/Canonical Variates Space", *J.Chemometr.*, 3 (1989) 359.**
- [151] L.V.Vallis, H.J.H.MacFie e C.S.Gutteridge, **"Comparison of Canonical Variates Analysis with Target Rotation and Least-Squares Regression as Applied to Pyrolysis Mass Spectra of Simple Biochemical Mixtures", *Anal.Chem.*, 57 (1985) 704.**
- [152] E.Sánchez, **"Generalized Rank Annihilation Factor Analysis", *Anal.Chem.*, 58 (1985) 496.**
- [153] M.M.Galera, J.L.M.Vidal, A.G.Frenich e P.Parrilla, **"Multicomponent Determination of Atrazine, Diuron and Chlorpyrifos in Groundwaters and Soils by Spectrophotometry Using Multivariate Calibration", *Analyst*, 119 (1994) 1177.**
- [154] M.S.Peña, A.M.Peña, F.Salinas, M.C.Mahedero e J.J.Aaron, **"Determination of Binary Mixtures of Sulfonamides by Photochemically Induced Fluorescence Using Partial Least Squares Multivariate Calibration", *Analyst*, 119 (1994) 1189.**
- [155] D.M.Haaland, G.Easterling e D.A.Vopicka, **"Multivariate Least-Squares Methods Applied to the Quantitative Spectral Analysis of Multicomponent Samples", *Appl.Spectrosc.*, 39 (1985) 73.**
- [156] M.P.Fuller, G.L.Ritter e C.S.Draper, **"Partial Least-Squares Quantitative Analysis of Infrared Spectroscopic Data. Part I: Algorithm Implementation", *Appl.Spectrosc.*, 42 (1988) 217.**
- [157] C.W. Brown, P.F.Lynch, R.J.Obremski e D.S.Lavery, **"Matrix Representations and Criteria for Selecting Analytical Wavelengths for Multicomponent Spectroscopic Analysis", *Anal.Chem.*, 54 (1982) 1472.**
- [158] Y.Z.Liang, O.M.Kvalheim e R.Manne, **"White, Grey and Black Multicomponent Systems. A Classification of Mixture Problems and Methods for their Quantitative Analysis", *Chemom.Intell.Lab.Syst.*, 18 (1993) 235.**
- [159] W.H.Lawton e E.A. Sylvestre, **"Self Modeling Curve Resolution", *Technometrics*, 13 (1971) 617.**

- [160] W.Windig e J.Guilment, "Interactive Self-Modeling Mixture Analysis", *Anal.Chem.*, **63** (1991) 1425.
- [161] W.Windig, C.E.Heckler, F.A.Aglevor e R.J.Evans, "Self-Modeling Mixture Analysis of Categorized Pyrolysis Mass Spectral Data with the SIMPLISMA Approach", *Chemom.Intell.Lab.Syst.*, **14** (1992) 195.
- [162] M.Maeder e A.Zilian, "Evolving Factor Analysis, a New Multivariate Technique in Chromatography", *Chemom.Intell.Lab.Syst.*, **3** (1988) 205.
- [163] K.G.Jöreskog, J.E.Klovan, e R.A.Reyment, "Geological Factor Analysis", Amsterdam: Elsevier, 1976.
- [164] I.S.Scarmínio, "Desenvolvimento de um Sistema Quimiométrico para Microcomputadores e Algumas Aplicações", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.
- [165] J.C.de Andrade, "Efeitos Térmicos e Radiolíticos em Cristais de K_2CrO_4 Dopados com ^{51}Cr ", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1980.
- [166] H. S. Gates, E. L. King, "A Study of the Equilibria in Acidic Chromium(III) Chloride Solutions", *J.Am.Chem.Soc.*, **80** (1958) 5011.
- [167] C.H.Collins e F.M.Lanças, "Ion-Exchange Analysis of $Cr(SCN)_n(H_2O)_{6-n}^{(3-n)+}$; (n=0 to 6)", *Radiochem.Radioanal.Lett.*, **56** (1983) 117.
- [168] K.M. Jones, J. Bjerrum, "The Formation of a Perchloratochromium(III) Complex in Strong Perchloric Acid Solutions", *Acta Chem. Scand.*, **19** (1965) 974.
- [169] M.Chaabouni, T.Chause, J.L.Pascal e J.Potier, "Synthesis and Study of Two Perchlorates of Chromium(III)", *J.Chem.Research (S)*, **72** (1980).
- [170] O.Lukkari, "The Spectrum of Chromium(VI) in Hydrochloric Acid and Perchloric Acid Solutions", *Suomen Kem.*, **B38** (1965) 121.
- [171] S.L.Scott, A.Bakac e J.H.Espenson, "Preparation and Reactivity of the Aquachromium(IV) Ion", *J.Am.Chem.Soc.*, **113** (1991) 7787.
- [172] P.J.Elving e B.Zemel, "Absorption in the Ultraviolet and Visible Regions of Chloroaquochromium(III) Ions in Acid Media", *J.Am.Chem.Soc.*, **79** (1957) 1281.

- [173] L.Moensted e O.Moensted, "Reaction Rate Studies of the Acid Hydrolysis of Some Chromium(III) Complexes. VIII. The Acid Hydrolysis and Isomerization of *cis*- and *trans*-Tetraaquadichloridochromium(III) Ions in Aqueous Perchloric Acid", *Acta Chem.Scand. A*, **32** (1978) 19.
- [174] J.P.Barbier, C.Kappenstein e R.Hugel, "The Hydration Isomers of Chromium(III) Chloride", *J.Chem.Ed.*, **49** (1972) 204.
- [175] L.Zhang e P.A.Lay, "EPR Spectroscopy Studies of the Reactions of Cr(VI) with L-Ascorbic Acid, L-Dehydroascorbic Acid, and 5,6-O-Isopropylidene-L-ascorbic Acid in Water. Implications for Chromium Genotoxicity", *J.Am.Chem.Soc.*, **118** (1996) 12624.
- [176] G.V.Buxton e F.Djouider. "Disproportionation of Cr^V Generated by the Radiation Induced Reduction of Cr^{VI} in Aqueous Solution Containing Formate: A Pulse Radiolysis Study", *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, **92** (1996) 4173.
- [177] K.M.Sancier e J.S.Mills, "Study of the Electron Spin Resonance of Chromium(III) Complexes in Aqueous Solution", *J.Phys.Chem.*, **67** (1963) 1438.
- [178] S. H. Pezzin, C. Archundia, C. H. Collins and K. E. Collins, "Radiometric and Spectrophotometric Studies of the Behavior of Chromium(VI) Oxide in Concentrated Perchloric Acid", *Radiochim. Acta*, **77** (1997) 91-97.
- [179] R.J.Gillespie, "Chemical Equilibria in Concentrated Solutions of Strong Acids" in F.Franks (Ed.), "Physico-Chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents", Elsevier, New York, 1969, p. 129-139.
- [180] S.H.Pezzin e K.E.Collins, comunicação pessoal.
- [181] J.Y.P.Tong e E.L.King, "The Kinetics and Mechanism of the Reaction of Cerium(IV) and Chromium(III)", *J.Am.Chem.Soc.*, **82** (1960) 3805.
- [182] J.H.Espenson e E.L.King, "Kinetics and Mechanisms of the Reactions of Chromium(VI) and Iron(II) Species in Acidic Solution", *J.Am.Chem.Soc.*, **85** (1963) 3328.
- [183] J.K.Beattie e G.P.Haight Jr., "Chromium(VI) Oxidations of Inorganic Substrates", *Prog.Inorg.Chem.*, **17** (1972) 93.

- [184] J.H.Espenson, "Mechanisms of the Reaction of Vanadium(IV) and Chromium(VI) and the Induced Oxidation of Iodide Ion", *J.Am.Chem.Soc.*, **86** (1964) 5101.
- [185] P.R.Bontchev, M.Mitewa, K.Kabassanov e A.Malinovski, "Chromium(V) Complexes Formed in the Process of Photochemical Oxidation of Pinacol by Dichromate", *Inorg.Nucl.Chem.Lett.*, **11** (1975) 799.
- [186] F.H.Westheimer, "The Mechanisms of Chromic Acid Oxidations", *Chem.Rev.*, **45** (1949) 419.
- [187] G.Gordon e H.Taube, "Oxygen Tracer Experiments on the Oxidation of Aqueous Uranium(IV) with Oxygen-Containing Oxidizing Agents", *Inorg.Chem.*, **1** (1962) 69.
- [188] W.Watanabe e F.H.Westheimer, "The Kinetics of the Chromic Acid Oxidation of Isopropyl Alcohol: The Induced Oxidation of Manganous Ion", *J.Chem.Phys.*, **17** (1949) 61.
- [189] G.P.Haight Jr., T.J.Huang e B.Z.Shakhashiri, "Reactions of Chromium(IV)", *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **33** (1971) 2169.
- [190] M.I.Edmonds, K.E.Howlett e B.L.Wedzicha, "Kinetics and Mechanisms of redox Reactions in Aqueous Solutions. Part III. The Reaction between Chromium(VI) and Thiosulphate", *J.Chem.Soc. A*, (1970) 2866.
- [191] D.A.Durham, "Kinetics of the Chromium(VI)-Oxalic Acid Reaction", *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **31** (1969) 3549.
- [192] K.A.Muirhead e G.P.Haight Jr., "Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Thiocyanate Ion by Chromium(VI)", *Inorg.Chem.*, **12** (1973) 1116.
- [193] K.E.Howlett e S.Sarsfield, "Kinetics and Mechanisms of Redox Reactions in Aqueous Solutions. Part II. The Reaction between Chromium(VI) and Iodide", *J.Chem.Soc. A*, (1968) 683.
- [194] D.C.Gaswick e J.H.Krueger, "Kinetics and Mechanism of the Chromium(VI)-Iodide Reaction", *J.Am.Chem.Soc.*, **91** (1969) 2240.
- [195] R.J.Gillespie e R.Kapoor, "The Reactions of the Chromate, Dichromate, and Permanganate Ions with 100% Sulphuric Acid and Dilute Oleum", *Can.J.Chem.*, **65** (1987) 2665.